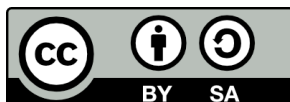


Policlorodibenzo-*p*-dioxinas, policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) y bifenilos policlorados (dl-PCBs) en la gestión de residuos y el medio ambiente

Karell Martínez Guijarro



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartiqual 3.0. Espanya de Creative Commons**.

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartiqual 3.0. España de Creative Commons**.

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0. Spain License**.

**Policlorodibenzo-*p*-dioxinas,
policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) y bifenilos
policlorados (dl-PCBs) en la gestión de residuos
y el medio ambiente**

TESIS DOCTORAL

Karell Martínez Guijarro

Enero
2014



Universitat de Barcelona



Departamento de Química Analítica

Facultad de Química

Programa de doctorado:

Química Analítica del Medi Ambient i la Pol·lució (Bienio 2004-2006)

Tesis Doctoral

**Policlorodibenzo-*p*-dioxinas,
policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) y bifenilos
policlorados (dl-PCBs) en la gestión de residuos y
el medio ambiente**

Presentada por

Karell Martínez Guijarro

para optar al título de

Doctor por la Universidad de Barcelona

Directores de Tesis:

Tutor de Tesis:

Dr. Esteban Abad Holgado

Científico titular
Dpto. Química Ambiental
IDAEA – CSIC

Dr. Josep Rivera Aranda

Profesor de Investigación
Dpto. Química Ambiental
IDAEA – CSIC

Dr. Javier Santos Vicente

Profesor titular
Facultad de Química
Universidad de Barcelona

Barcelona, Enero 2014

El Dr. Esteban Abad Holgado, Científico Titular y el Dr. Josep Rivera Aranda Profesor de Investigación pertenecientes al Departamento de Química Ambiental del Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC),

CERTIFICAN

Que la presente memoria, titulada *“Policlorodibenzo-p-dioxinas, policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) y bifenilos policlorados (dl-PCBs) en la gestión de residuos y el medio ambiente”*, ha sido realizada bajo nuestra dirección por el Sr. Karell Martínez Guijarro en el Laboratori de Dioxines del Departamento de Química Ambiental del IDAEA – CSIC y que todos los resultados presentados son fruto de las experiencias realizadas por el citado doctorando.

Y para que así conste, expedimos y firmamos el presente certificado.

Barcelona, Enero 2014

Directores de Tesis:

Dr. Esteban Abad Holgado

Departamento de Química Ambiental
IDAEA – CSIC, Barcelona

Dr. Josep Rivera Aranda

Departamento de Química Ambiental
IDAEA – CSIC, Barcelona

A mis padres, esposa, hijos, abuelos y hermanos

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al Profesor Josep Rivera y al Dr. Esteban Abad tanto la oportunidad de poder realizar esta tesis en el Laboratori de Dioxines del CSIC, como la paciencia y ayuda que me han brindado a lo largo de todos estos años, sobre todo en los momentos de flaquezas. Asimismo, al Prof. Javier Santos no solo por aceptarme como tutor académico de la Tesis, sino también su inestimable ayuda sobre todo en lo relacionado con la confección y finalización de esta memoria.

A personas imprescindibles sin las cuales este proyecto no hubiera llegado a su fin como Miquel Angel, Jordi Sauló, el apoyo incondicional del Equipo (Joan y Laura), la ayuda constante de Núria y el apoyo de Manoli, Gene y Jordi Parera.

También a toda la gente que he ido conociendo durante esta larga aventura que comenzó en el INISAV en la Habana donde adquirí muchos conocimientos sobre Química Analítica y sobre la vida en general (Prof. Gonzalo Dierksmeier, Rafael, Caridad, Marianela, Pura, Bequer, Odalys, Rafaela, Lourdes, etc). Ya en el CID a la Montse, la Bárbara, al Dr. Caixach, la Arantxa, Oscar, Cynthia y el Carles. Al Prof. Damià Barceló, Sandra, Inma Ferrer, Marinella, Josep Rius, Sara, Rosa Mas y Pablo y a otras tantas personas que he tenido la suerte de conocer en este centro.

Y a mi familia: mis Abuelos, Laia, mi Mamá, Noemí, mi Papá, Jan, Manoli, Natacha, Dayron, Jesús, Maikel, Miguelito, Jacinto, David, Assensi, mis sobrinos, Sandra, Lydia, Copa por estar siempre ahí, por todo su apoyo y su cariño.

Índice

Índice	1
Resumen	5
Abreviaturas y acrónimos	9
Objetivos y estructura general	13
CAPÍTULO 1	19
1. Introducción	21
1.1. Problemática de los residuos en la Unión Europea	21
1.1.1. Reciclado y reutilización de residuos	22
1.1.2. Deposición de residuos en vertederos	23
1.1.3. Obtención de energía a partir de los residuos	24
1.2. Consideraciones generales de las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs), los policlorodibenzofuranos (PCDFs) y los bifenilos policlorados (PCBs)	25
1.2.1. Antecedentes históricos	25
1.2.2. Características y estructura química	29
1.2.3. Propiedades físico-químicas	33
1.2.4. Fuentes de emisión de dioxinas, furanos y PCBs	34
1.2.4.1. Fuentes “naturales”	36
1.2.4.2. Fuentes antropogénicas	36
1.2.5. Toxicidad de los compuestos tipo dioxinas	39
1.2.5.1. Mecanismo de acción	40
1.2.5.2. Toxicidad de las PCDD/Fs	41
1.2.5.3. Toxicidad de los PCBs	43
1.2.6. Vías de exposición	44
1.2.6.1. Ingesta oral	44
1.2.6.2. Contacto dérmico e inhalación	45
1.2.7. Factores de equivalencia tóxica (TEF) y Equivalentes tóxicos internacionales (I-TEQ)	46

1.2.8.Aspectos legislativos y normativos relacionados con la gestión de residuos y la contaminación medioambiental ocasionada por PCDD/Fs y PCBs	51
CAPÍTULO 2	57
2. Metodología Analítica para la determinación de PCDD/F y dl-PCBs en muestras obtenidas en procesos relacionados con la gestión de residuos.	
Validación y cálculo de incertidumbre	59
2.1. Antecedentes	59
2.2. Descripción de la metodología analítica utilizada en esta tesis	62
2.2.1.Fortificación y Extracción	62
2.2.1.1. Suelos y fangos de depuradoras	63
2.2.1.2. Cenizas	64
2.2.1.3. Emisiones	64
2.2.2.Purificación y fraccionamiento	65
2.2.3.Análisis mediante GC-HRMS	67
2.3. Validación y cálculo de incertidumbre de la metodología analítica utilizada	69
2.3.1.Estimación de incertidumbre	71
2.3.2. Artículo científico: <i>“Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes”</i>	75
2.3.3. Determinación de los límites de cuantificación (LOQs) utilizando muestras fortificadas	84
2.3.4. Participación en ejercicios interlaboratorios (2004 y 2008)	87
2.4. Discusión de resultados	93
2.4.1. Procedimiento utilizado para llevar a cabo la validación de la metodología analítica.....	94
2.5.2. Resultados de la participación en ejercicios interlaboratorios entre los años 2004 y 2008.	99

CAPÍTULO 3	103
3. Niveles de PCDD/Fs en fangos de depuradoras y suelos	105
3.1. Antecedentes	105
3.2. Artículo científico: <i>“Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes”</i>	109
3.3. Artículo científico: <i>“Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sludges according to the European environmental policy”</i>	123
3.4. Diagnóstico ambiental del Campo de Gibraltar: PCDD/Fs en suelos	133
3.4.1. Artículo científico: <i>“Surveillance programme on dioxin levels in soils in the Campo de Gibraltar (Southwest Spain)”</i>	135
3.5. Discusión de resultados	145
3.5.1. Niveles de PCDD/Fs en fangos de depuradoras de interés agrícola..	145
3.5.2. Diagnóstico ambiental del Campo de Gibraltar: PCDD/Fs en suelos .	151
CAPÍTULO 4	155
4. Vigilancia ambiental de PCDD/Fs y dl-PCBs en muestras de aire ambiente en Cataluña	157
4.1. Estado actual de los métodos de captación de COPs en aire ambiente ..	159
4.2. Artículo científico: <i>“PCDD/Fs in ambient air: TSP and PM10 sampler comparison”</i>	165
4.3. Artículo científico: <i>“Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain)”</i>	175
4.4. Artículo científico: <i>“Assessment of the emission of PCDD/Fs and PCBs from an industrial area over a nearby town using a selective wind direction sampling device”</i>	183
4.5. Discusión de resultados	191
Conclusiones	201
Referencias Bibliográficas	205

Resumen

Resumen

En esta Tesis se han realizado diversos estudios relacionados con la presencia de dioxinas y bifenilos policlorados en el ámbito de la gestión de residuos y la problemática ambiental que de ello se deriva. Para poder llevar a cabo las tareas incluidas en los diferentes proyectos ha sido preciso incidir en algunos aspectos relacionados directamente con la metodología analítica empleada en la determinación de estas sustancias.

A modo de resumen, se ha actualizado la metodología analítica de PCDD/Fs y dl-PCBs utilizada anteriormente en nuestro laboratorio, con el objetivo de disponer de un procedimiento que nos permitiera analizar ambas familias de compuestos en fracciones separadas y en el caso de los dl-PCBs en un único análisis instrumental. Asimismo, ha sido posible realizar un estudio de validación de esta metodología analítica y determinar la incertidumbre de los resultados obtenidos en muestras ambientales objeto de estudio.

Esta metodología analítica ha permitido caracterizar fangos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales para su eventual aplicación en suelos agrícolas, de acuerdo a directrices y criterios sujetos a un marco regulatorio europeo, habiéndose observado que en la mayoría de los casos se cumplían los requisitos en cuanto a presencia de dioxinas y furanos.

Se han determinado los niveles de estos contaminantes en muestras de suelo de una zona de gran impacto industrial (Campo de Gibraltar), como parte de un estudio multidisciplinario llevado a cabo en esta zona, que ha permitido descartar la influencia de las PCDD/Fs en la elevada incidencia de enfermedades cancerígenas diagnosticada entre los habitantes residentes dentro del área de influencia.

Por último, se ha realizado un programa de vigilancia ambiental en Cataluña que nos ha permitido conocer los niveles de PCDD/Fs en muestras de aire ambiente, observándose un descenso promedio del 70% entre los años 1997 y 2004. Como aspecto novedoso cabe señalar la introducción de manera exitosa de un captador de aire ambiente direccional para el estudio de estos contaminantes en la atmósfera.

Abreviaturas y Acrónimos

Abreviaturas y Acrónimos

AhR: receptor de hidrocarburos de arilo (*aryl hydrocarbon receptor*)

AOAC: Asociación Oficial de Químicos Analistas (*Association of Official Analytical Chemists*)

CAPs: Captadores pasivos

CAVs: Captadores activos

CE: Comunidad Europea

CEN: Comité Europeo de Normalización

CITAC: *The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry*

COPs: Compuestos orgánicos persistentes

CRM: Materiales de Referencia Certificado

CTDs: Compuestos tipo dioxinas

dl-PCBs: PCBs tipo dioxinas

ENAC: Entidad Nacional de Acreditación

EI: Ionización electrónica

EPA: *Environmental Protection Agency*

EURACHEM: *A Focus for Analytical Chemistry in Europe*

GC: Cromatografía de gases

HCB: hexaclorobenceno

HRMS: Espectrometría de masas de alta resolución

IARC: Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer

id: Diámetro interno

ISO: *International Organization for Standardization*

I-TEQ: Equivalentes tóxicos internacionales

LOD: Límite de detección

LOQ: Límite de cuantificación

m/z: Relación masa / carga

NATO: Organización Del Tratado Del Atlántico Norte (*North Atlantic Treaty Organization*)

OMS: Organización Mundial de la Salud

PAHs: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

PCBs: Bifenilos policlorados

PCDDs: Policlodibenzo-*p*-dioxinas

PCDFs: Policlorodibenzofuranos

PCDD/Fs: Policlodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos

PCP: Pentaclorofenol

PM₁₀: Material particulado de diámetro < 10µm

PUF: Espuma de poliuretano (Polyurethane foam)

RSD: Desviación estándar relativa

SD: Desviación estándar

SIM: Monitorización Selectiva de Iones

TEF: factores de equivalencia tóxica

TSP: Partículas totales en suspensión (*Total suspended particles*)

UE: Unión Europea

UNE: Una Norma Española

UNEP: *United Nations Environment Programme*

WHO: *World Health Organization*

XAD-2: Resina basada en un copolímero de poliestireno

Objetivos y estructura general

Objetivos y estructura general

La emisión de compuestos orgánicos vinculada a procesos de gestión de residuos ha suscitado un gran interés tanto desde el punto de vista científico como de la posible influencia sobre la salud de los seres humanos. Como consecuencia, la legislación europea obliga a las industrias a realizar controles periódicos sobre sus emisiones a la atmósfera, con el objetivo de reducirlas al máximo o si es posible eliminarlas. Entre los compuestos orgánicos que más preocupan debido a su toxicidad, se encuentran las dioxinas y furanos (PCDD/Fs) y los bifenilos policlorados tipo dioxinas (dl-PCBs). Es por ello que a nivel internacional se llevan a cabo diversos programas de vigilancia dirigidos a conocer los niveles de contaminación de estos compuestos en diferentes matrices ambientales como aire, suelos, fangos de depuradoras y aguas superficiales, así como en otras de carácter biológico como son los alimentos y los piensos destinados a la alimentación animal. Para este fin, la legislación europea recomienda una armonización de los métodos de toma de muestra y de las metodologías analíticas con el objetivo de que los resultados obtenidos puedan ser comparables entre los diferentes países.

El **objetivo** de esta tesis es la evaluación y aplicación de una metodología analítica para el análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en diferentes matrices ambientales relacionadas con la gestión de residuos. Específicamente, se ha trabajado con fangos provenientes de plantas de depuradoras de aguas residuales, suelos, cenizas volantes procedentes de los sistemas de limpieza de gases de instalaciones industriales y muestras de aire ambiente, como parte de un programa de vigilancia ambiental realizado en colaboración con la Generalitat de Cataluña.

Los *objetivos concretos* de este trabajo son:

- Validación y cálculo de la incertidumbre asociada de una metodología analítica aplicada al análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en muestras ambientales.
- Evaluar los niveles de dioxinas y furanos en muestras de fangos de depuradoras y productos derivados de éstos generados en Cataluña, con especial interés en los que serán aplicados como abonos agrícolas.

- Realizar un diagnóstico de la posible contaminación por dioxinas y furanos en los suelos, como parte de un estudio multidisciplinar que pretendía determinar las causas de la alta incidencia de episodios cancerígenos entre la población.
- Evaluar los niveles de PCDD/Fs en muestras de aire ambiente de origen industrial, urbano, suburbano y rural en diferentes zonas de Cataluña,.
- Estudiar la presencia de PCDD/Fs en muestras atmosféricas, utilizando captadores de alto volumen capaces de captar PM₁₀ (Material particulado de diámetro inferior a 10µm y TSP (Partículas totales en suspensión)).
- Evaluar la influencia de las emisiones de PCDD/Fs y dl-PCBs de una planta metalúrgica sobre una población cercana mediante un novedoso sistema de captación de muestras atmosféricas de alto volumen direccional.

El trabajo se ha estructurado en cinco partes:

1. Una *introducción general* en la que se aborda la problemática de los residuos en la Unión Europea, se incluye información general de los de los PCDD/Fs y dl-PCBs y un resumen de los principales aspectos legislativos vinculados a la contaminación medioambiental y la gestión de residuos.
2. Un segundo capítulo centrado en la *metodología analítica* utilizada para la determinación de los compuestos objeto de este trabajo en las diferentes matrices estudiadas. En este capítulo se describe la metodología analítica utilizada para el análisis de compuestos tipo dioxinas, los procedimientos aplicados para su validación, con especial atención al estudio y estimación de la incertidumbre y se incluye un artículo publicado relativo al trabajo experimental realizado. Por último, se incluye un apartado de discusión de los resultados obtenidos.
3. Un tercer capítulo relacionado con la *presencia de PCDD/Fs en suelos y fangos de depuradoras* de interés agrícola. Este capítulo consta de apartados introductorios que abordan los principales aspectos relacionados con la situación actual de estos contaminantes en las 2 matrices objeto de este capítulo. A continuación, se incluyen 3 trabajos publicados en los que se han estudiado la presencia de estos compuestos en fangos procedentes de

estaciones depuradoras de aguas residuales de Cataluña y en suelos del Campo de Gibraltar. Finalmente se incluye una discusión de los resultados obtenidos.

4. En el siguiente capítulo se aborda la *presencia de PCDD/Fs y dl-PCBs en muestras de aire ambiente* en Cataluña. Se incluye una introducción relacionada con el estado actual de los niveles de los CTDs (compuestos tipo dioxinas) en aire ambiente y de los métodos de captación de muestras de aire. A continuación se presentan 3 trabajos publicados donde se determinan los niveles de estos contaminantes en *muestras de aire ambiente* en diferentes zonas catalanas y se evalúa la utilización de un captador de aire ambiente direccional para evaluar el impacto de una instalación metalúrgica sobre una población colindante. Finalmente, se incluye una discusión de los resultados obtenidos.
5. Por último, se presentan las *Conclusiones generales* obtenidas del trabajo experimental realizado y la *Bibliografía* citada a lo largo de la memoria.

CAPÍTULO 1

Introducción

1. Introducción

1.1. Problemática de los residuos en la Unión Europea

La generación de residuos ha aumentado considerablemente en las últimas décadas debido a los cambios que se han producido en la forma de vida de las sociedades más desarrolladas, que comportan la aparición constante de nuevas necesidades y como consecuencia un mayor consumo por parte de sus ciudadanos.

En el año 2008 se generaron 524 kg de residuos domésticos per cápita en la Unión Europea (UE), lo que representa unas 250 millones de toneladas al año. Esta cantidad se sitúa en la parte alta de la escala de actividades que contribuyen de manera significativa a la generación global de residuos en el viejo continente, entre las que destacan la construcción (900 millones de toneladas) y la industria manufacturera (360 millones de toneladas). En un segundo plano quedan el tratamiento de agua residuales y la generación de energía que aportan otros 95 millones de toneladas (EU, 2010). Paralelamente, los residuos peligrosos constituyen uno de los principales retos que ha de enfrentar las autoridades medioambientales comunitarias, ya que cada año se generan aproximadamente unos 100 millones de toneladas que precisan de procedimientos especiales para su tratamiento y que en muchos casos imposibilita su reutilización. Este tipo de materiales representaban en el año 2006 el 3% de la generación total de residuos en la UE (EEA, 2007), la cual se estima en 3 mil millones de toneladas (AEMA, 2010).

Por otra parte, el continuo incremento de la generación de residuos y su diferente naturaleza, dificultan cada vez más la implementación de políticas ambientales seguras para el manejo de estos materiales. La utilización de productos electrónicos ha aumentado de manera exponencial durante este tiempo, lo que significa que los “nuevos” residuos contienen una mezcla compleja de materiales como pueden ser plásticos, metales preciosos y residuos peligrosos (UNU, 2007).

Las políticas de gestión de residuos están dirigidas a reducir el impacto medioambiental y los efectos nocivos que pueden provocar estos materiales sobre la salud humana, así como mejorar la eficiencia de la utilización de los recursos

disponibles. El objetivo a largo plazo es convertir a la Unión Europea (UE) en una sociedad recicladora, reduciendo la generación de residuos y reutilizando, siempre que sea posible, los que inevitablemente se produzcan. De esta manera se intenta minimizar el consumo de recursos naturales adicionales, contribuyendo a un crecimiento económico sostenible (EU, 2010).

La importancia y la envergadura del problema de los residuos llevó a la UE a realizar un arduo trabajo, que dio sus frutos en el año 2002 con la elaboración del Sexto Programa de Acción Comunitario en Materia de Medio Ambiente para el período 2002-2012, el cual señala, entre sus prioridades, la prevención de la generación de residuos como parte esencial de las políticas de gestión de éstos, así como la desvinculación entre el crecimiento económico y el aumento de la “producción” de residuos. Posteriormente, en 2008 se estableció la Directiva marco sobre residuos (Directiva 2008/98/CE), en la cual se pretende cambiar la manera de ver los residuos considerándolos un recurso valioso en lugar de una carga indeseada. En el artículo 4 de este documento se establece una jerarquía que servirá para priorizar las políticas sobre prevención y gestión de los residuos. Se considera la prevención como la mejor opción en el proceso de gestión de residuos, seguido por la reutilización, el reciclado, la valorización y, como último recurso, su eliminación en vertederos.

1.1.1. Reciclado y reutilización de residuos

Gran parte de los residuos que se desechan pueden ser reciclados lo que significa, por una parte, una reducción considerable de los residuos que son llevados a vertedero y, por otra, una disminución de la dependencia de recursos naturales. Este último aspecto es muy importante debido a la gran dependencia de Europa de las materias primas que cada vez se muestran más escasas. De esta manera la recuperación de determinados materiales a partir de los residuos aportan materias primas esenciales a las industrias europeas entre las que se encuentran el papel, el vidrio, los plásticos y los metales comunes o preciosos, como los que se utilizan en la producción de aparatos electrónicos. Uno de los objetivos de las políticas europeas en lo que concierne a los residuos, consiste en utilizarlos como materia prima en la fabricación de nuevos productos, siempre que sea posible. Es necesario señalar que

otro de los grandes beneficios que se obtienen con el reciclado de materiales, es el ahorro de energía (EU, 2005).

Por último, se hace hincapié en la reutilización de determinados productos y/o componentes con la misma finalidad para la que fueron concebidos inicialmente, entre los que se encuentran los refrigeradores, cartuchos de tintas e impresoras, telas, muebles, piezas de coches, etc. A modo de ejemplo, el proyecto RESPECT financiado por la UE, demostró que la reutilización a gran escala de pieza de coches de segunda mano es perfectamente viable y factible, tanto desde el punto de vista económico como técnico y ecológico (Janssen, 2002).

1.1.2. Deposición de residuos en vertederos

Los vertederos constituyen la forma más antigua de eliminación de residuos debido al gran impacto ambiental que pueden tener. Uno de los efectos negativos más importante es la producción y emisión de metano, un gas de efecto invernadero 25 veces más potente que el dióxido de carbono; además de que su acumulación causa explosiones. Al mismo tiempo, la descomposición de los materiales depositados provoca la liberación al medio de compuestos orgánicos, así como de metales pesados que lixivian desde el vertedero y contaminan las aguas subterráneas, superficiales y los suelos. No obstante, en los últimos 15 años se han producido avances significativos en este campo como consecuencia, en gran medida, de la entrada en vigor de la Directiva relativa al vertido de residuos (Directiva 1999/31/CE), la cual obliga a los Estados Miembros a reducir la cantidad de desechos biodegradables que se depositan en vertederos de forma considerable. El objetivo es que en 2016 los residuos biodegradables destinados a vertederos representen solo el 35% del total de este tipo de residuos generados en el año 1995. Se estima que esta reducción provocará una disminución importante en la producción de metano, lo que conjuntamente con su reutilización como combustible para producir energía, contribuirá a paliar, en gran medida, el problema que ocasiona este gas en los vertederos. Otra de las consecuencias de esta legislación ha sido el cierre de miles de pequeños vertederos, así como una importante reducción de aproximadamente un 25% en la cantidad de residuos municipales que se depositaban en vertederos desde 1995 hasta 2009.

1.1.3. Obtención de energía a partir de los residuos

En la actualidad las plantas incineradoras modernas pueden ser usadas para producir electricidad, vapor y calefacción para uso doméstico. Cabe destacar que la producción de energía en las incineradoras de residuos urbanos se ha duplicado en el período comprendido entre 1995 y 2009. Asimismo, algunos residuos también se utilizan como fuente de energía en procesos industriales sustituyendo en parte a los combustibles fósiles. Sin embargo, la combustión incompleta de determinados materiales puede provocar la emisión a la atmósfera de compuestos químicos dañinos para el medio ambiente y para la salud humana, entre los que se encuentran los compuestos tipo dioxinas, así como otros contaminantes orgánicos volátiles. Esta es la razón por la que la Directiva relativa a la incineración de residuos (Directiva 2000/76/CE) detalla exhaustivamente los requisitos y especificaciones que deben cumplir las plantas incineradoras con el objetivo de disminuir al máximo las emisiones de estos compuestos. En concreto, se especifica que los gases derivados del proceso de combustión de residuos considerados no peligrosos deben ser sometidos a una temperatura de 850°C durante al menos 2 segundos antes de proceder a su emisión a la atmósfera. Esta temperatura tendría que incrementarse en 250°C si se incineran residuos peligrosos, que contengan más del 1% en cloro total procedente de compuestos organohalogenados. Por otra parte, la legislación europea establece límites de emisión para los principales contaminantes generados por estas instalaciones, así como, especifica la necesidad de establecer un plan de vigilancia ambiental para estos compuestos. Como se puede apreciar, la recuperación de energía mediante la combustión de residuos tiene sus aspectos positivos; sin embargo, estos procesos también presentan riesgos para el medioambiente y por ende para la salud de los seres vivos. Es por ello, que se anima a las autoridades competentes a valorar los beneficios y desventajas que puede suponer la decisión de incinerar un determinado residuo o de reutilizarlo.

Entre los contaminantes orgánicos que se liberan al medio ambiente en diferentes procesos estrechamente vinculados con la gestión de residuos se encuentran las dioxinas y furanos (PCDD/Fs), los bifenilos pliclorados (PCBs), los

hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y el hexaclorobenceno (Reglamento 756/2010 que modifica el Reglamento 850/2004). En el siguiente apartado se detallan las características generales más relevantes de los compuestos que son objeto de esta tesis: las dioxinas y furanos y los PCBs tipo dioxinas.

1.2. Consideraciones generales de las policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs), los policlorodibenzofuranos (PCDFs) y los bifenilos policlorados (PCBs).

1.2.1. Antecedentes históricos

Las primeras dioxinas fueron sintetizadas accidentalmente por Merz y Weith en 1872 como subproductos de la síntesis del pentaclorofenol. No obstante la estructura de estos compuestos no fue conocida hasta 1957 (Gilman y Dietrich, 1957), año en que se sintetizó por primera vez la tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) (Sanderman y cols., 1957). Por su parte, la síntesis de los PCBs fue descrita por primera vez en 1881 y su producción comercial comenzó a finales de 1920. Se estima que desde 1930 se ha producido cerca de 1 millón de toneladas de PCBs en todo el mundo (PNUMA, 2002). En la década de los 60s, la producción y utilización de estos compuestos organoclorados aumentó considerablemente hasta los 70s en que diversos estudios toxicológicos constataron que estos compuestos provocaban efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente. A raíz de estos estudios, su producción comenzó a disminuir como resultado de su prohibición.

Los primeros efectos tóxicos atribuidos a las dioxinas se remontan a 1949 en la planta química de Monsanto en Nitro, Virginia, que se dedicaba a la fabricación del herbicida 2,4,5-triclorofenol. En esta factoría sus trabajadores empezaron a manifestar afecciones cutáneas como eczemas en la piel, dolores inexplicables en piernas, articulaciones y otras partes del cuerpo, debilidad, irritabilidad y nerviosismo. No obstante, no fue hasta 1957 en que se relacionó a las dioxinas con estos efectos.

En 1963 se atribuyó la muerte de pollos en una granja de Estados Unidos a la ingesta de alimentos contaminados con 1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-*p*-dioxina (1,2,3,7,8,9-HxCDD) presente en los alimentos que ingerían. El origen de la intoxicación

fue la utilización de grasa animal contaminada con este compuesto en su dieta. Esta grasa había sido recuperada de pieles conservadas en pentaclorofenol (PCP), cuyas formulaciones técnicas contenían trazas de dioxinas, furanos y clorobenzenos (WHO, 1987).

Quizás uno de los episodios de contaminación más conocidos es el relacionado con la guerra de Vietnam y el uso indiscriminado de un producto defoliante llamado *agente naranja*, del cual fueron esparcidas aproximadamente 91.000 toneladas durante la guerra. Este herbicida, mezcla de 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-T) y de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), estaba contaminado con 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD). Como consecuencia de su uso se calcula que fueron dispersados alrededor de 170 kg de esta dioxina, contaminando alrededor de 1 millón de hectáreas. Diferentes sintomatologías y patologías (abortos espontáneos, malformaciones fetales, cloracné e intoxicaciones) fueron observadas tanto en la población como en los soldados norteamericanos que estuvieron expuestos al agente naranja (Stellman y Stellman, 2004).

Otro caso de contaminación conocido como el accidente de Yusho se produjo en el año 1968 en tierras niponas. Un aceite de arroz destinado al consumo humano fue contaminado con PCBs, que contenían además cantidades significativas de dioxinas y furanos. El consumo de este aceite afectó a más de 1.850 personas, las cuáles mostraron cuadros de intoxicación y cloracné entre otros síntomas (Miyata y cols., 1989; Masuda, 1996; Furue y cols., 2005).

El continente europeo también ha sufrido diferentes incidentes de contaminación por dioxinas y furanos. Quizás uno de los más relevantes es el que ocurrió en 1976 en la ciudad italiana de Seveso. Una nube tóxica procedente de un incendio que se produjo en la planta química ICMESA, perteneciente a la empresa Hoffman-La Roche, que contenía 2,3,7,8-TCDD, se expandió por una zona habitada próxima, contaminando suelos, vegetación y afectando a más de 17.000 personas. Este episodio provocó la muerte de 73.000 animales domésticos, así como la destrucción de vegetación e innumerables sintomatologías en la población humana, como el cloracné (Fortunati, 1985; Mocarelli, 2001).

En marzo de 1998 se detectaron en Alemania altas concentraciones de dioxinas en leche de vaca. Este episodio de contaminación fue provocado por la importación de 100000 toneladas de pulpa de cítricos procedentes de Brasil, utilizadas en la elaboración de piensos destinados a la alimentación animal. A raíz de esta investigación se detectaron concentraciones de que hasta 32.000 pg I-TEQ/kg de dioxinas y furanos, se prohibió toda importación de pulpa de cítricos del Brasil a la Unión Europea y el material contaminado fue incinerado o depositado en vertederos (EC, 1999).

A finales de enero de 1999, en Bélgica, sucedió un nuevo episodio relacionado otra vez, con la contaminación de alimentos destinados al consumo animal. Aceites sintéticos contaminados con PCBs y PCDD/Fs fueron adicionados, accidentalmente, a unas reservas de grasas animales recicladas, que estaban destinadas a la producción de piensos. Aunque los signos de envenenamiento no se observaron hasta Febrero, la fuente y el alcance de la contaminación no fueron descubiertas hasta Mayo de ese mismo año, cuando más de 2500 granjas consumieron piensos contaminados (Bernard y cols., 1999 y 2002; Van Larebeke y cols., 2001). Las mayores concentraciones fueron detectadas en aves de corral, especialmente en gallinas y pollos; los cerdos también fueron afectados pero en menor medida. La carne de pollos resultó la más contaminada con valores superiores a 100 veces la concentración máxima permitida para estos contaminantes (Covaci y cols., 2002).

El caso del cloruro de colina afectó a España a principios del presente siglo (Llerena y cols., 2003). En el año 2000 las autoridades alemanas informaron a la Comisión Europea y a los estados miembros que habían detectado altos niveles de dioxinas y furanos en una pre-mezcla de cloruro de colina utilizada como componente de piensos animales. Aunque el cloruro de colina era preparado en Bélgica, el producto final, que incluía diversos aditivos tanto de origen animal como vegetal, era producido en España. Después del análisis de un gran número de muestras, que incluían cloruro de colina puro, serrín de pino, cáscaras de almendra, mazorcas de maíz y otros materiales utilizados como aditivos en la elaboración de piensos, se detectaron altos niveles de dioxinas en muestras que contenían el mencionado serrín. Un análisis

comparativo de los perfiles de PCDD/Fs encontrados en esas muestras y en las formulaciones de PCP reveló similitudes entre éstos y por consiguiente el origen de la contaminación.

En la última década se han detectado contaminaciones por compuestos tipo dioxinas (CTDs) en diferente grado debido al aumento del control sobre los alimentos, así como los materiales destinados a la alimentación animal, lo que ha permitido reducir el alcance de estos episodios de contaminación. Por ejemplo, en 2004 se detectó en los Países Bajos en leche de vaca concentraciones elevadas de dioxinas, cuyo origen se encontraba en una arcilla contaminada utilizada en la producción de piensos. En otro incidente registrado en 2006 en los Países Bajos se detectaron piensos con concentraciones elevadas de dioxinas, cuyo origen estaba en la grasa contaminada utilizada en la producción de dichos piensos.

En 2007, la Comisión Europea alertó de la presencia de altas concentraciones de dioxinas en goma guar, un aditivo alimentario utilizado en pequeñas cantidades como espesante en las carnes, productos lácteos, postres y platos precocinados. Este material procedía de la India y estaba contaminado con pentaclorofenol, que su vez estaba contaminado con dioxinas y furanos (OMS, 2010).

El último incidente ocurrido en Europa y que tuvo consecuencias a nivel europeo, fue el ocurrido en Irlanda en 2008. El Ministerio de Agricultura de Irlanda detectó la presencia de dioxinas y PCBs en carne y productos a base de carne de cerdo que rebasaban entre 100 y 200 veces el límite máximo permitido. El origen de este episodio estaba relacionado con el consumo de pienso contaminado suministrado a 47 granjas de Irlanda y 9 de Irlanda del Norte. En aquella ocasión 21 países, entre ellos 12 de la UE, se vieron afectados ya que habían importado carne o productos cárnicos derivados de cerdos contaminados. Como medida de precaución se ordenó la retirada del mercado de todos los productos elaborados con carne de cerdo procedentes de Irlanda con posterioridad al 1 de septiembre de 2008.

Estos episodios de contaminación, junto con otros más recientes, aunque de menor importancia, justifican el esfuerzo que es preciso realizar para evitar, en la mayor medida posible, la exposición de los humanos a estos contaminantes.

1.2.2. Características y estructura química

Las dioxinas y furanos son compuestos clasificados como contaminantes orgánicos persistentes (COPs) los cuales forman parte del grupo de los 12 primeros contaminantes recogidos en el convenio de Estocolmo (UNEP, 2001) y conocidos como los “dirty dozen”. Esta familia de compuestos está formada por 75 policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) y 135 policlorodibenzofuranos (PCDFs) y su estructura química se caracteriza por presentar una configuración plana de la molécula debido a la unión de dos anillos bencénicos a través de dos átomos de oxígeno, en el caso de las dioxinas, o de un átomo de oxígeno, en el caso de los furanos. Cada uno de los anillos puede presentar diferentes grados de cloración, de manera que el número de átomos de cloro unidos a una molécula varía entre uno (monoclorado) y ocho (octaclorados) (tabla 1.1). Al mismo tiempo, para un determinado grupo homólogo, los átomos de cloro pueden encontrarse en diferentes posiciones dentro de la molécula dando lugar a combinaciones no equivalentes, cada una de las cuales corresponde a un isómero distinto.

Tabla 1.1. Grupos homólogos de PCDD/Fs.

<i>Congéneres</i>	<i>Número de Isómeros</i>		
	<i>PCDDs</i>	<i>PCDFs</i>	<i>PCBs</i>
Monoclorados	2	4	3
Diclorados	10	16	12
Triclorados	14	28	24
Tetraclorados	22	38	42
Pentaclorados	14	28	46
Hexaclorados	10	16	42
Heptaclorados	2	4	24
Octaclorados	1	1	12
<i>Nonaclorados</i>	--	--	3
<i>Decaclorado</i>	--	--	1

De estos 210 congéneres, solo 17 de ellos son de gran interés debido a su a los efectos tóxicos que pueden producir sobre la salud humana, así como por su persistencia y su capacidad de bioacumularse en el medio ambiente. Estos 17 compuestos son los que presentan átomos de cloro en las posiciones 2,3,7,8 de los anillos que componen sus respectivas moléculas (tabla 1.2). A modo de ejemplo, en la figura 1.1 se muestra la estructura de la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD) que es el compuesto que presenta una mayor toxicidad.

Tabla 1.2. PCDD/Fs clorosustituidos en las posiciones 2,3,7,8.

<i>Policlorodibenzo-<i>p</i>-dioxinas (PCDDs)</i>	<i>Acrónimos</i>
2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	2,3,7,8-TCDD
1,2,3,7,8 pentaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,7,8-PeCDD
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,4,7,8-HxCDD
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,6,7,8-HxCDD
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,7,8,9-HxCDD
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
Octaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	OCDD
<i>Policlorodibenzofuranos (PCDFs)</i>	<i>Acrónimos</i>
2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano	2,3,7,8-TCDF
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzofurano	1,2,3,7,8-PeCDF
2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano	2,3,4,7,8-PeCDF
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzofurano	1,2,3,4,7,8-HxCDF
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzofurano	1,2,3,6,7,8-HxCDF
2,3,4,6,7,8-hexaclorodibenzofurano	2,3,4,6,7,8-HxCDF
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzofurano	1,2,3,7,8,9-HxCDF
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzofurano	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
1,2,3,4,7,8,9-heptaclorodibenzofurano	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
Octaclorodibenzofurano	OCDF

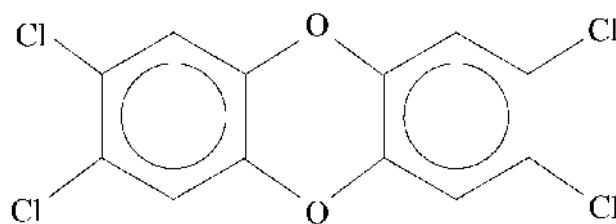


Figura 1.1. Estructura de la (2,3,7,8-TCDD).

Por su parte, los bifenilos policlorados (PCBs) son mezclas de compuestos clorados que se han utilizado desde 1930 en una gran diversidad de aplicaciones industriales, entre las que destacan por su gran utilización como aditivos en aceites de transformadores y condensadores eléctricos, fluidos de intercambio calorífico, pinturas, así como en la fabricación de plásticos y papel autocopiante (Safe, 1990). El interés en el uso de los PCBs en estas aplicaciones industriales se debe a que presentan una elevada estabilidad química, resistencia al calor, baja inflamabilidad, baja presión de vapor y alta constante dieléctrica. En total forman un grupo de 209 compuestos que se diferencian entre sí por el grado de cloración y por la posición que ocupan los átomos de cloro sobre los 2 anillos bencénicos, que se encuentran unidos entre sí por un enlace carbono-carbono. Al igual que las PCDD/Fs, los congéneres se pueden agrupar en 10 grupos homólogos en función del número de átomos de cloro que tienen en su estructura (tabla 1.1). La denominación de estos compuestos, introducida en 1980 por Ballschmitter and Zell y aceptada por la IUPAC, asigna un número sistemático en orden ascendente en función del número de átomos de cloro que tiene la molécula en cuestión, así como de la posición de sustitución en los anillos bencénicos. En la figura 1.2 se muestra la estructura química del PCB-126, que es uno de los compuestos de mayor toxicidad dentro de la familia de los PCBs.

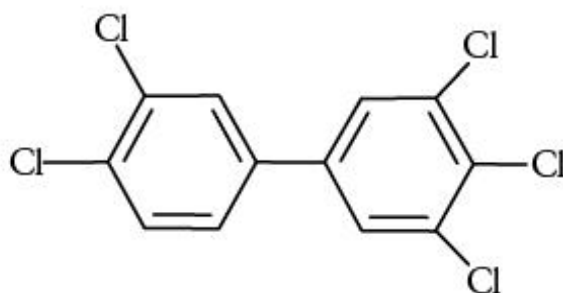


Figura 1.2. Estructura química de PCB-126 (3,3',4,4',5-pentaclorobifenilo).

De los 209 congéneres, solo 12 de ellos presentan una estructura espacial más plana que el resto, lo que les proporciona propiedades toxicológicas parecidas a las de las dioxinas. Es por ello que a este grupo se les denomina “PCBs similares a las dioxinas” (dl-PCBs, del inglés dioxin-like PCBs) (Van Leeuwen y cols., 2000). Los dl-PCBs se dividen en 2 grupos: PCBs mono-*orto* y PCBs coplanares o no-*orto* sustituidos. Los PCBs mono-*orto* tienen un átomo de cloro en una posición *orto*- (2, 2', 6, 6') y el resto se distribuye en las posiciones *meta*- (3, 3', 5, 5') y *para*- (4, 4'). Los PCBs coplanares no presentan átomos de cloro en las posiciones *orto*- y pueden estar clorosustituídos en posiciones *para*- y *meta*-. En la tabla 1.3 se muestran los congéneres que constituyen el grupo de los PCBs similares a las dioxinas (dl-PCBs) con su número IUPAC, así como el nombre químico correspondiente.

Tabla 1.3. PCBs similares a las dioxinas.

	Nomenclatura IUPAC	Isómero
PCBs coplanares	PCB-77	3,4,4',5-tetraclorobifenilo
	PCB-81	3,3',4,4'-tetraclorobifenilo
	PCB-126	3,3',4,4',5-pentaclorobifenilo
	PCB-169	3,3',4,4',5,5'-hexaclorobifenilo
PCBs mono- <i>orto</i>	PCB-105	2,3,3',4,4'-pentaclorobifenilo
	PCB-114	2,3,4,4',5-pentaclorobifenilo
	PCB-118	2,3',4,4',5-pentaclorobifenilo
	PCB-123	2',3,4,4',5-pentaclorobifenilo
	PCB-156	2,3,3',4,4',5-hexaclorobifenilo
	PCB-157	2,3,3',4,4',5'-hexaclorobifenilo
	PCB-167	2,3',4,4',5,5'-hexaclorobifenilo
	PCB-189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo

1.2.3. Propiedades físico-químicas

Los CTDs presentan propiedades físico-químicas similares, cuyo conocimiento es esencial para entender su comportamiento tanto en los organismos vivos, como en el medio ambiente (USEPA, 2003). Entre sus principales características se encuentran:

- elevados punto de fusión y ebullición
- baja presión de vapor
- baja solubilidad en agua
- estables en medio ácido y básico, e incluso frente a la acción de algunos agentes oxidantes
- solubles en medios apolares (elevado índice de partición n-octanol/agua)

Las tablas 1.4 y 1.5 muestran algunas de las propiedades físico-químicas más relevantes de las PCDD/Fs y los PCBs (Shiu y cols., 1988; Friesen y cols., 1985; Mackay y cols., 1992). De forma general, la solubilidad en agua y la presión de vapor disminuyen a medida que aumenta el grado de cloración, mientras que su carácter lipófilo, que está relacionado con el coeficiente octanol-agua (k_{ow}), se incrementa a medida que aumenta el número de átomos de cloro en la molécula.

Tabla 1.4. Propiedades físico-químicas de las dioxinas y furanos (Friesen y cols., 1985; Shiu y cols., 1988; Mackay y cols., 1992).

	<i>PCDDs (mono-octa)</i>	<i>PCDFs (mono-octa)</i>
Punto Fusión (°C)	89 - 322	184 - 258
Punto Ebullición °C)	284 - 510	375 - 537
Presión de Vapor (Pa)	$1.1 \cdot 10^{-10}$ - $1.7 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-10}$ - $3.9 \cdot 10^{-4}$
Solubilidad en agua (µg/l)	$7.4 \cdot 10^{-7}$ - 417	$1.16 \cdot 10^{-3}$ - 14.5
log Kow	4.3 - 8.2	5.4 - 8.0

Tabla 1.5 . Propiedades físico-químicas de los PCBs (Mackay y cols., 1992).

<i>Grupo de compuestos análogos</i>	<i>Presión de vapor (Pa)</i>	<i>Solubilidad en agua (g/m³) a 25°C</i>	<i>Log K_{OW}</i>
<i>Monoclorobifenilo</i>	0,9-2,5	1,21-5,5	4,3-4,6
<i>Diclorobifenilo</i>	0,008-0,60	0,06-2,0	4,9-5,3
<i>Triclorobifenilo</i>	0,003-0,22	0,015-0,4	5,5-5,9
<i>Tetraclorobifenilo</i>	0,002	0,0043-0,010	5,6-6,5
<i>Pentaclorobifenilo</i>	0,0023-0,051	0,004-0,02	6,2-6,5
<i>Hexaclorobifenilo</i>	0,0007-0,012	0,0004-0,0007	6,7-7,3
<i>Heptaclorobifenilo</i>	0,00025	0,000045-0,0002	6,7-7
<i>Octaclorobifenilo</i>	0,0006	0,00018-0,0012	7,2-8,16
<i>Nonaclorobifenilo</i>	-	0,0018-0,0012	7,2-8,16
<i>Decaclorobifenilo</i>	0,00003	0,000001-0,000761	8,26

1.2.4. Fuentes de emisión de dioxinas, furanos y PCBs

Las principales fuentes de emisión de estas 2 familias de compuestos difieren desde su origen, aunque en la actualidad su emisión a la atmósfera presenta puntos en común, como son determinadas actividades industriales relacionadas con procesos de combustión. Cabe destacar que mientras las dioxinas no son producidas intencionalmente (excepto en pequeñas cantidades dedicadas a la investigación), la presencia de los PCBs que se encuentran en el medio ambiente puede tener múltiples orígenes.

En primer lugar, la diferencia fundamental radica en que los PCBs han sido producidos intencionadamente durante décadas por el hombre debido a sus diferentes aplicaciones industriales. La producción de PCBs fue estimada por Breivik y cols. (2002 y 2007) en 1.325.810 toneladas entre los años 1930 y 1993. Estos compuestos fueron producidos en forma de formulaciones técnicas complejas cada

una de la cuales podía contener entre 60-90 congéneres (Frame y cols., 1996). Entre los nombres comerciales de las mezcla producidas en los diferentes países se encuentran los siguientes: Aroclor, Pyranol, Pyroclor, Phenochlor, Pyralene, Clophen, Elaol, Kanechlor, Santotherm, Fenchlor, Apirolío, Sovol, Chlorofen y Tarnol (PNUMA, 2002; Breivik y cols., 2007). Aunque la producción de estas sustancias ha sido prohibida en la mayoría de países industrializados, la liberación de PCBs al ambiente continúa como consecuencia del uso y la eliminación inadecuada de estos productos, así como de escapes y vertidos de materiales que contienen PCBs. La relación entre los dl-PCBs y las formulaciones técnicas comercializadas hasta el momento de su prohibición fue demostrada en 1997 cuando se determinaron concentraciones elevadas de dl-PCBs (entre 1,4 y 17,6 µg TEQ/g de formulación) en formulaciones tales como Aroclor y Clophen (Takasuga y cols., 1996). En general, los Aroclor 1254 y 1260, que se caracterizan por un contenido de cloro total del 54 y 60%, respectivamente, estaban constituidos por congéneres con un elevado grado de cloración, mientras que en las mezclas con un bajo contenido en cloro total (Aroclor 1221; 21%, 1232; 32% y 1242; 42%), predominaban los congéneres tetra- y pentaclorados, como los PCB-105, 118 y 77 (Alcock y cols., 1998).

Por su parte, las PCDD/Fs son contaminantes indeseados de procesos de combustión e industriales como pueden ser la incineración de residuos, la recuperación de metales a partir de chatarra, la producción de sustancias químicas, etc. El incidente de Seveso marcó el inicio de la relación de los PCDD/Fs con los procesos que incluyen tratamientos térmicos a elevadas temperaturas, en los cuales se producen reacciones de descomposición termoquímica de compuestos aromáticos clorados. En 1977, estos contaminantes fueron detectados por primera vez en las emisiones gaseosas y en las escorias generadas por algunas incineradoras municipales de residuos urbanos de Holanda (Olie y col., 1977).

A diferencia de las dioxinas y furanos, las emisiones de PCBs al medio ambiente están dominadas por las elevadas cantidades de estos compuestos que se produjeron en el pasado. Estimaciones realizadas por expertos de la Unión Europea señalan que

más de 6000 toneladas de estos productos se vierten cada año al medio ambiente, de las cuales 600 son emitidas a la atmósfera y el resto se trata como residuos (EC, 2006).

1.2.4.1. Fuentes “naturales”

Las fuentes “naturales” de dioxinas y furanos son los incendios forestales y las erupciones volcánicas (Gullett y Touati, 2003). La presencia de estos contaminantes en el tejido adiposo de esquimales que vivieron hace más de 200 años (Schechter y col., 1988), en suelos datados del siglo pasado (Kjeller y col., 1991) o en sedimentos con más de 8000 años de antigüedad (Hashimoto y col., 1990), confirman la generación de dioxinas en estos procesos “naturales”. Recientemente, Horii y cols. (2008) han encontrado evidencias de la formación de dioxinas en arcillas estadounidenses y japonesas caracterizadas por concentraciones elevadas de OCDD, así como por la ausencia de otros contaminantes de origen antropogénico. No obstante, el aporte de estas fuentes a los niveles de estos contaminantes en el medio ambiente puede considerarse despreciable comparado con la contribución de las diferentes actividades antropogénicas. En el caso de los PCBs, no existen evidencias de la existencia de fuentes naturales que contribuyan a la emisión de estos contaminantes al medio ambiente (Gabos y cols., 2001).

1.2.4.2. Fuentes antropogénicas

Los principales responsables de las emisiones de PCDD/Fs y PCBs a la atmósfera son los procesos de combustión a gran escala entre los que destacan las incineradoras de residuos (hospitalarios, peligrosos, urbanos, etc.), los procesos de producción y/o recuperación de metales y las centrales térmicas (Brown y cols., 1995; Abad y cols., 2006; Ishikawa y cols., 2007). Un informe elaborado en 1994 relacionado con las fuentes de emisiones de estos contaminantes en Europa occidental, revela que los procesos industriales ligados a la industria metalúrgica son, junto a la incineración de residuos, las principales fuentes emisoras (Wormgoor, 1994). Los motores de combustión, las estufas domésticas también contribuyen a aumentar los niveles de PCDD/Fs en la atmósfera.

Estos datos han sido documentados por el Inventario Europeo de Dioxinas 1993-1995 (Quaß y Fermann, 1997; Quaß y cols., 2000; 2004) en el cual se estima que el 62% de las emisiones de PCDD/Fs al aire son realizadas por las incineradoras de residuos municipales, las plantas de sinterización, incineradoras de residuos hospitalarios e industrias de metales no ferrosos. El 38% restante se atribuye a las instalaciones domésticas de calefacción (particularmente las que queman madera), los incendios forestales y el tráfico (principalmente el que usa combustibles que contienen plomo). En la tabla 1.6 se muestran las principales fuentes de emisión a la atmósfera de dioxinas y furanos en Europa.

Además de las emisiones de aire a la atmósfera, hay otros residuos como los fangos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales que se producen en cantidades considerables en la UE y que pueden acabar contaminando los suelos en función de su destino final. En la actualidad se estima que en la Unión Europea se generan más de 10 millones de toneladas de fangos de depuradoras cada año (Pérez-Elvira y cols., 2006). Diversos estudios han demostrado el aumento de los niveles de concentración de PCDD/Fs en los suelos después de aplicarse fangos de depuradoras (Eljarrat y cols., 1997; Molina y cols., 2000; Rideout y Teschke, 2004; Umlauf y cols., 2011), así como su persistencia en este medio (Li y cols., 2012). En este sentido McLachlan y cols. (1996) llevaron a cabo experimentos con suelos testimonio a los cuales se les habían aplicado fangos de depuradoras y demostraron que el 59% de las dioxinas y furanos permanecía en ellos después de 18 años.

Asimismo, los suelos constituyen el mayor reservorio ambiental de compuestos orgánicos semivolátiles del ambiente terrestre. Algunas estimaciones realizadas en el Reino Unido concluyen que más del 90% de PCBs, PAHs y PCDD/Fs se encuentran en los suelos (Cousins y Jones, 1998; Cousins y cols., 1999). Debido a la toxicidad que estos compuestos provocan en los seres vivos, es necesario que se lleven a cabo programas de vigilancia ambiental para determinar su presencia en los diferentes compartimentos medioambientales, así como su posible impacto en el ecosistema.

Tabla 1.6. Principales fuentes de emisión a la atmósfera de dioxinas y furanos en Europa (EC, 2006).

<i>Actividad</i>	<i>PCDD/Fs (g TEQ/año)</i>
Instalaciones de calefacción domésticas	1300
<i>Conservación de madera</i>	1000
<i>Quema de desechos a cielo abierto</i>	800
Plantas de sinterización	500
<i>Generación de energía (combustibles fósiles)</i>	350
<i>Incineración de residuos</i>	270
<i>Producción de hierro y acero</i>	207
<i>Hornos de arco eléctrico</i>	170
<i>Industria química</i>	160
<i>Incineración de restos de animales</i>	130
<i>Producción de cobre secundario</i>	80
<i>Producción de aluminio secundario</i>	60
<i>Transporte por carretera</i>	60

Las fuentes de emisión de PCBs a la atmósfera varían ligeramente respecto a las dioxinas, pero como se puede apreciar en la tabla 1.7 las fuentes responsables son similares aunque con diferente importancia. En este apartado destacan la generación de energía, el transporte por carretera y la industria metalúrgica, en especial la producción de hierro y acero (EC, 2006).

Tabla 1.7. Principales fuentes emisoras de PCBs a la atmósfera en Europa (EC, 2006).

<i>Actividad</i>	<i>kg/año</i>
<i>Generación de energía</i>	1500
<i>Transporte por carretera</i>	1400
<i>Producción de hierro y acero</i>	500
<i>Hornos de arco eléctrico</i>	350
<i>Producción de carbón</i>	200
<i>Cementeras</i>	200
<i>Industria química</i>	200
Plantas de sinterización	100
Plantas fragmentadoras de chatarra	100
<i>Industria de la pulpa y del papel</i>	90
<i>Refinerías de petróleo</i>	65
<i>Incineradoras de residuos sólidos urbanos</i>	50
<i>Instalaciones de calefacción domésticas</i>	50

1.2.5. Toxicidad de los compuestos tipo dioxinas

Numerosos congéneres que forman parte de la familia de las dioxinas y furanos, así como de los PCBs, son muy resistentes a los procesos de transformación metabólica que tienen lugar en los vertebrados, incluidos los humanos. Sus propiedades lipofílicas permiten que se produzcan procesos de biomagnificación a través de la cadena trófica, mediante los cuales se pueden encontrar concentraciones elevadas de estos contaminantes en los tejidos de los organismos que se encuentran en los niveles más elevados de esta cadena (Van den Berg y cols., 2006). La mayoría de los efectos tóxicos que producen estos compuestos se deben a su interacción con el receptor AhR (receptor de hidrocarburos de arilo). Un subconjunto de estas familias de COPs son los denominados compuestos tipo dioxinas (CTDs) y está formado por 17 PCDD/Fs

clorosustituidos en las posiciones 2,3,7,8, y 12 PCBs (coplanares y mono-orto clorosustituidos). Estos compuestos producen un espectro similar de respuestas bioquímicas y tóxicas en animales de experimentación caracterizadas por pérdidas de peso severas, atrofías del timo, hepatotoxicidad, edemas, teratogenicidad, inmunotoxicidad y alteraciones enzimáticas (Birnbaum, 1994; Birnbaum y Tuomisto, 2000; McConnell y cols., 1978; Safe, 1990; Schwetz y cols, 1973).

1.2.5.1. Mecanismo de acción

El descubrimiento del mecanismo de acción de los hidrocarburos aromáticos halogenados (HAHs) tiene su origen en la investigación de los efectos producidos por la 2,3,7,8-TCDD, así como por otros contaminantes halogenados tóxicos, que son esteroisómeros apróximados de la 2,3,7,8-TCDD (Poland y Knutson, 1982; Parkinson y Safe, 1981; Safe y cols., 1982; Poland y Glover, 1980; Safe y cols., 1985). Los diferentes experimentos realizados con estos compuestos mostraron varias correlaciones significativas:

1. Las dioxinas más activas son las que presentan clorosustituciones en las posiciones 2,3,7,8 y que la sustitución o eliminación de un de estos cloros produce compuestos con una actividad toxicológica disminuida.
2. Existe una correlación excelente entre la toxicidad de varias dioxinas, su capacidad de inducción de la enzima hidroxilasa de hidrocarburos aromáticos (HHA) y su afinidad relativa por una receptor celular específico presente en las células hepáticas.
3. Los efectos diferenciales de las PCDD/Fs y de otros HAHs en ratones modificados genéticamente sugieren que la unión entre el receptor celular proteínico y estos ligandos tóxicos constituye el primer paso crítico, que inicia la compleja secuencia de eventos, que originan los efectos biológicos y tóxicos observados.

Las dioxinas y en general los compuestos conocidos como tipo-dioxinas desencadenan su acción tóxica cuando interaccionan con receptor celular llamado AhR (Safe y cols., 1985; Birnbaum, 1994; Van den Berg y cols., 2000). El AhR es una proteína citosólica que se encuentra en los tejidos de la mayoría de vertebrados y que presenta una gran afinidad por los congéneres de dioxinas y furanos clorosustituidos en las

posiciones 2,3,7,8, así como por algunos PCBs con sustituciones en las posiciones *no-orto* (Poland y cols., 1985; Safe y cols., 1985; Safe, 1986). Este mecanismo de acción es muy similar al de la acción hormonal provocando una cascada de acontecimientos a nivel celular y por consiguiente tisular (Seta y cols. 2000; Van Leeuwem y cols., 2000). No obstante es necesario señalar que mientras las hormonas se degradan en horas, el tiempo de vida media de la TCDD en humanos es de unos 7 años.

El complejo [PCDD/F-AhR] atraviesa el núcleo, se une a otro receptor e induce un cambio en la expresión genética de algunos genes del ADN, promoviendo o inhibiendo la expresión de determinados genes y por consiguiente una inhibición o inducción de la actividad enzimática. A diferencia de otras sustancias, la 2,3,7,8-TCDD activa los mecanismos básicos de regulación de los organismos sin modificar la estructura primaria del ADN (Poland y Knutson, 1982; Safe, 1984), esto explica que sus efectos sean reversibles y que por lo tanto desaparezcan cuando la exposición cesa. Entre los genes afectados por la activación del receptor AhR se encuentran algunos de los que codifican la síntesis de enzimas que participan en el metabolismo de fármacos, tales como las isoformas 1A1, 1A2 y 1B1 del citocromo P450, glutatión-S-transferasa y UDP-glucuronosiltransferasa.

La absorción a través de la piel de las dioxinas y compuestos relacionados es mínima y muy lenta, por lo que se considera que el simple contacto físico no es suficiente para que sea absorbida. Sin embargo, sí parece existir un grado elevado de absorción transpulmonar, lo que avala la posibilidad de absorción a partir de las partículas que se encuentran en el aire que respiramos. Estos compuestos, una vez absorbidos, son rápidamente distribuidos por los órganos, pero especialmente en el hígado y el tejido adiposo (Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos, 2002)

1.2.5.2. Toxicidad de las PCDD/Fs

Las dioxinas y furanos son compuestos muy tóxicos a muy bajas concentraciones. La exposición a corto plazo de los seres humanos a altos niveles de estos compuestos, puede causar oscurecimiento irregular de la piel, disfunciones hepáticas y lesiones cutáneas entre las que se encuentra el cloracné (Sorg y cols., 2009; Saurat y cols.,

2012). La exposición a largo plazo ha sido vinculada a alteraciones de los sistemas inmunológico, nervioso, endocrino y de las funciones reproductivas. Por otra parte, la exposición crónica de diferentes animales a las dioxinas ha provocado diversos tipos de cáncer.

El grado de toxicidad de los PCDD/Fs depende de diversos factores entre los que destacan el grado de cloración y la posición de los átomos de cloro. Diferentes estudios han demostrado que los congéneres que presentan mayor toxicidad son los que presentan átomos de cloro al menos en las posiciones 2,3,7,8. Este hecho reduce la lista de compuestos de interés, tanto desde un punto de vista toxicológico como ambiental, de 210 a 17. El resto de los miembros de esta familia son metabolizados rápidamente y excretados vía heces u orina, en peces, aves y mamíferos (Van den Berg y cols., 1987; Safe, 1984; Safe, 1990). En el año 1987 la TCDD fue declarada como “agente carcinogénico en humanos” por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, 1987).

En Febrero de 1997, la Organización Mundial de la Salud (OMS) realizó una evaluación de los últimos datos disponibles sobre dioxinas y furanos (WHO, 1997). Las conclusiones finales de este trabajo pusieron de manifiesto los siguientes puntos:

1. Las dioxinas son indudablemente una de las sustancias químicas más tóxicas probadas en animales.
2. Los estudios epidemiológicos, en su conjunto, no son concluyentes con respecto a la capacidad carcinogénica de las dioxinas. Sin embargo, la 2,3,7,8-TCDD es un cancerígeno múltiple en animales (produce cáncer en diferentes tejidos y órganos) y existe una clara evidencia sobre su mecanismo de acción vía receptor Ah, el cuál está presente tanto en humanos como en animales actuando a nivel metabólico de forma similar en ambos casos.
3. Las concentraciones de dioxinas encontradas en los tejidos de poblaciones humanas expuestas accidentalmente a altas dosis de estos compuestos son comparables a las dosis que pueden generar cáncer en animales de laboratorio.
4. Uno de los problemas que falta por resolver está relacionado con la relación dosis-respuesta. No se disponen de datos suficientes para establecer si los bajos niveles

de dioxinas, a los cuales se ve expuesta la población, pueden asociarse con un aumento significativo del riesgo de cáncer.

1.2.5.3. Toxicidad de los PCBs

Los PCBs han demostrado poseer la capacidad de provocar efectos adversos sobre la salud de los animales y en particular de los seres humanos. Estos contaminantes causan cáncer en animales, así como un número importante de efectos de naturaleza no cancerígena, que alteran el equilibrio hormonal, de así como afectan los sistemas reproductor, nervioso e inmunológico (Brunner y cols., 1996; Norback y Weltman, 1985). Por otra parte, algunos estudios llevados a cabo en humanos proporcionan evidencias de su posible potencial carcinogénico, así como afectaciones neurotóxicas e inmunodepresoras, daño hepático, irritación de la piel y disrupción endocrina (USEPA, 1996).

Determinados trabajos epidemiológicos llevados a cabo con trabajadores expuestos a los PCBs han desencadenado un gran interés acerca de la posible carcinogenicidad de estos compuestos. Entre los efectos documentados cabe señalar dos que han llamado la atención especialmente: el cáncer hepático (Bertazzi y cols., 1987; Brown y cols., 1987) y los melanomas malignos (Sinks y cols., 1992). La presencia de cáncer de hígado tanto en animales como en humanos después de haber estado expuestos a PCBs y la aparición de melanomas parecen confirmar la posible carcinogenicidad de los PCBs en humanos. Es por ello que diferentes instituciones de reconocido prestigio a nivel internacional han declarado estos compuestos como posibles cancerígenos en humanos (IARC, 1987; USEPA, 1988).

Para acabar este epígrafe es necesario destacar que la evaluación de los riesgos potenciales asociados a la exposición de los CTDs resulta difícil debido a que estos compuestos coexisten en el medio ambiente formando parte de mezclas complejas de hidrocarburos aromáticos polihalogenados (Haws y cols., 2006). Normalmente, las PCDD/Fs, los PCBs y los PAHs, entre otros contaminantes, son agonistas del AhR y por lo tanto, comparten mecanismos de acción toxicológica, por lo que los posibles efectos no pueden ser atribuidos a una única familia de contaminantes ya que se pueden producir efectos sinérgicos entre ellos (Van den Berg y cols., 2006).

1.2.6. Vías de exposición

Los compuestos tipo dioxinas son omnipresentes en el medio ambiente, no obstante las vías de exposición fundamentales mediante las cuales los seres humanos pueden verse expuestos por estos contaminantes son la ingestión oral, el contacto dérmico y la inhalación (Liem y cols., 1991); cabe destacar que las 2 últimas tienen mucha menor importancia y por consiguiente suponen un riesgo mucho menor.

1.2.6.1. Ingesta oral

Para la población en general la vía de exposición más importante a los compuestos tipo dioxinas son los alimentos. Esta vía representa más del 95% de la ingesta de estos contaminantes y en los que ocupan un lugar destacado los alimentos de origen animal (Malisch y cols., 2000; Seta y cols., 2000). La contaminación de los alimentos es ocasionada fundamentalmente por la deposición en vegetales y suelos de emisiones provenientes de las fuentes de emisión mencionadas anteriormente y la consiguiente acumulación en la cadena alimentaria. Otras fuentes de contaminación son los piensos de consumo animal contaminados con aceites industriales, la aplicación incorrecta de los fangos de depuradora como fertilizantes agrícolas, algunos procesos de elaboración de alimentos, así como los vertidos de aguas residuales sin tratar sobre terrenos dedicados a la ganadería (Fürst y cols., 1992; McLachlan y Riechter, 1998; Rappe y cols., 1998; Bernard y cols., 1999; Malisch, 2000; Ábalos y cols., 2008 y 2010).

No obstante, dentro de la población general algunos grupos pueden estar expuestos a cantidades elevadas de compuestos tipo dioxinas debido a sus hábitos de consumo como pueden ser los bebés lactantes y los grandes consumidores de pescado. La cantidad de estos contaminantes que se acumula en el organismo durante toda la vida de las personas se denominada carga corporal. El hecho de que durante la lactancia materna los bebés puedan estar expuestos a grandes cantidades de estos compuestos, provoca una gran preocupación a nivel mundial. Este hecho explica los incontables estudios llevados a cabo para evaluar su presencia en leche materna, así

como los posibles efectos que provocan en los recién nacidos (Dewailly y cols., 1991; WHO/ECEH, 1996; Konishi y cols., 2006; Srogi, 2008).

Las fuentes que tienen mayor influencia en el contenido de dioxinas, furanos y PCBs en la dieta de los humanos son los alimentos con alto contenido en grasas como son las carnes, huevos, leches y productos lácteos y pescados (Avkhimenko, 2000; Kiviranta y cols., 2001). En el caso de los PCBs, el pescado procedente de áreas contaminadas o que han recibido una alimentación a base de piensos que contenían grasas contaminadas con estos compuestos constituyen las fuentes más importantes de contaminación. En el ambiente acuático, el carácter lipofílico de los PCBs provoca que estos compuestos se acumulen en los sedimentos. La adsorción de contaminantes orgánicos en los sedimentos es positiva para su eliminación de las aguas, puesto que contribuye a eliminar estos compuestos de la fase disuelta y como consecuencia disminuye su concentración en las aguas. Sin embargo, este hecho conlleva una exposición de los organismos acuáticos a estos compuestos debido a que los sedimentos actúan como fuente de contaminación constante. El resto queda en manos de la resistencia de estos contaminantes a la biodegradación, provocando que se concentren cada vez más a medida que ascienden por la cadena alimenticia. Como consecuencia las concentraciones de PCBs en estos organismos pueden llegar a ser 1 millón de veces superior a la que se encuentra en el ambiente acuático.

En Cataluña, Llobet y cols. (2003) estimaron que el 55% de los PCBs presentes en la ingesta total de la población proviene del pescado y los mariscos. En segundo lugar aparecen los productos lácteos con un 20% y en tercer lugar los cereales contribuyen con un 8% al total. Asimismo, las carnes provenientes de aves y de ganado pueden representar un riesgo de exposición a la población si los piensos, con los que se alimentan, no están debidamente controlados ya que éstos, junto con la deposición a partir de fuentes difusas, constituyen la principal ruta de exposición de los animales de granjas a los CTDs (EC, 2000; Ábalos y cols., 2008).

1.2.6.2. Contacto dérmico e inhalación

Los episodios de exposición dérmica casi siempre están relacionados con accidentes vinculados con actividades de manipulación de productos químicos que

contienen PCDD/Fs. Afortunadamente la exposición directa debido a la fabricación de productos que contienen PCBs no ocurre en la actualidad, aunque hay que destacar que pueden producirse exposiciones durante el mantenimiento o reparación de equipamientos que pueden contener estos contaminantes. A día de hoy, los PCBs se encuentran fundamentalmente en transformadores y condensadores fabricados antes de 1977, así como en equipos industriales antiguos (p.e. soldadores), en aparatos médicos (equipos de rayos X) o en dispositivos domésticos (televisores y refrigeradores) fabricados hace más de 35 años.

Por otra parte, la inhalación de estos contaminantes presentes en el aire también constituye una vía de exposición de estos compuestos en humanos. Algunos estudios revelan que solo el 2-3% de la concentración total de dioxinas presentes en individuos, que viven en ciudades industrializadas proviene de la inhalación de estos compuestos (Prinz y col., 1993). En el caso de los PCBs la inhalación puede tener relativa importancia. Sin embargo, estudios recientes alertan de la presencia de concentraciones elevadas de estos compuestos en el aire de instalaciones de destinadas a la gestión de transformadores y desechos electrónicos, cuyos trabajadores están expuestos a la inhalación de vapores tóxicos, así como a la ingesta de partículas de polvos muy contaminadas (Freels y cols., 2007; Xing y cols., 2011)

1.2.7. Factores de equivalencia tóxica (TEF) y Equivalentes tóxicos internacionales (I-TEQ)

La casuística de las muestras reales conlleva a pensar que nunca habrá un solo compuesto tipo dioxina en ellas, sino que en realidad en estas muestras coexisten tanto los isómeros tóxicos como el resto de los congéneres que forman esta familia de compuestos, así como otros hidrocarburos aromáticos polihalogenados. Como consecuencia, uno de los principales objetivos de los análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en las diferentes matrices, es conocer la toxicidad global que aportan a ellas este tipo de contaminantes. Para este fin se utilizan los factores de equivalencia tóxica (TEFs), los cuales han sido ampliamente aceptados como el procedimiento más viable para

evaluar los riesgos para la salud humana que representa la exposición a los compuestos tipo dioxinas.

La metodología basada en los factores de equivalencia tóxica fue propuesta por primera vez en 1984 por el Ministerio de Medio Ambiente de Ontario, Canadá (OME, 1984). En el citado estudio se concluye que los principios medioambientales para proteger la salud humana frente a la exposición a los compuestos tipo dioxinas, debían basarse en el concepto de equivalencia tóxica, tomando como referencia a la TCDD, puesto que era el congénere más tóxico y que había sido estudiado en mayor profundidad. Esta recomendación se basaba en las evidencias científicas que indicaban que los CTDs estaban relacionados estructuralmente y que actuaban a nivel celular mediante mecanismo similares desencadenando respuestas biotoxicológicas análogas (Haws y cols., 2006). Asimismo, se propuso que se asignaran factores de toxicidad relativos a la TCDD para todos los PCDD/Fs, basándose en grupos homólogos que serían determinados de acuerdo con el número de clorosustituciones. El primer trabajo en el que se utilizó el concepto de los TEFs fue realizado en 1986. El estudio tenía como objetivo evaluar los riesgos potenciales para la salud asociados a un incendio en un transformador que contenía PCBs que tuvo lugar en Binghamton, Nueva York (Eadon y cols., 1986).

En 1987 la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) de los Estados Unidos adoptó formalmente una metodología provisional basada en los TEFs en la cual introdujo algunas modificaciones respecto de la propuesta canadiense. En esta nueva aproximación se recomendaba la asignación de los TEFs para cada congénere clorosustituido lateralmente y no por grupos homólogos (USEPA, 1987). Al mismo tiempo, a nivel internacional se estaban realizando esfuerzos para armonizar los diferentes esquemas basados en estos factores que se habían propuestos por las autoridades correspondientes en los distintos países (NATO/CCMS, 1988a). Esta concertación internacional dio sus frutos en abril de 1998 cuando se adoptaron un conjunto de TEFs comunes (tabla 1.8), que fueron aprobados por el subcomité de Intercambio de Información sobre Dioxinas de la OTAN (NATO/CCMS, 1988b, c)

Tabla 1.8. Factores de Equivalencia Tóxica Internacionales (I-TEFs) adoptados en 1988.

<i>Furanos</i>	<i>I-TEF</i>	<i>Dioxinas</i>	<i>I-TEF</i>
2,3,7,8-TCDF	0,1	2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	1,2,3,7,8-PeCDD	0,5
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5		
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
OCDF	0,001	OCDD	0,001

Inicialmente, la metodología basada en los TEFs estaba enfocada únicamente para las PCDD/Fs. Sin embargo, ya existían evidencias que indicaban que los PCBs coplanares y mono-orto clorosustituídos también eran agonistas del receptor AhR e inducían diferentes efectos, tanto in vitro como in vivo, similares a aquellos que producía la TCDD (Safe y cols., 1982; Safe, 1984; Safe y cols., 1985). Como consecuencia, en 1990 se propusieron los primeros TEFs para los PCBs (Safe, 1990), aunque el establecimiento consensuado de los TEFs para estos compuestos no fue tan sencillo como en el caso de las dioxinas, debido a que algunos de los efectos provocados por los PCBs ocurrían mediante mecanismos diferentes a los denominados “tipo-dioxinas” y por lo tanto se apartaban del esquema TEF (Barnes y cols., 1991). Estos efectos mostraron una relación distinta entre la estructura molecular de los PCBs y la actividad biológica que producía, cuando se comparaban a los congéneres que actuaban a través del AhR e incluso involucraban congéneres con varias sustituciones en las posiciones *orto*- o metabolitos hidroxilados (Van den Berg y cols., 1998). Entre los efectos en los que no intervenía el receptor Ah, se habían descrito la disminución de niveles de dopamina (Shain y cols., 1991, Seegal y cols., 1990), alteraciones en los

niveles de las hormonas tiroideas y de los retinoides (Brouwer y Van den Berg, 1984, Brouwer, 1991), así como la unión a receptores de estrógenos (Wailer y cols., 1995).

A partir de este momento la comunidad científica internacional implicada en este tema, dirigió sus esfuerzos hacia el establecimiento de los TEFs para los PCBs elaborando los siguientes criterios mínimos que debían cumplir los PCBs para ser incluidos en dicho esquema TEF (Ahlborg y cols., 1994):

- Similitud estructural a las dioxinas y furanos
- Capacidad de unión al receptor AhR
- Originar respuestas bioquímicas y toxicológicas tipo dioxinas
- Persistencia y acumulación en la cadena alimenticia

En 1997 un grupo de expertos de la OMS se reunieron en Estocolmo con el objetivo de obtener valores TEF consensuados (Van den Berg y cols., 1998). Para ello se realizó una evaluación de la información toxicológica disponible hasta ese momento de las dioxinas y furanos, así como de los dl-PCBs y se concluyó que el procedimiento basado en los TEF era el más adecuado y viable para la estimación de los efectos tóxicos que pueden provocar los compuestos halogenados tipo dioxinas. En la tabla 1.9 se muestran los WHO-TEFs sugeridos por la OMS en aquella reunión, así como una actualización de los mismos que tuvo lugar en 2005 (Van den Berg y cols., 2006).

Tabla 1.9. Factores de Equivalencia Tóxica Internacionales consensuados por la OMS en 1998 y en 2005 (Van den Berg y cols., 2006).

<i>Compuesto</i>	<i>WHO-TEF (1998)</i>	<i>WHO-TEF (2005)</i>
<i>Policlorodibenzofuranos</i>		
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,0001	0,0003
<i>Policlorodibenzo-p-dioxinas</i>		
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,0001	0,0003
<i>PCBs coplanares</i>		
PCB-77	0,0001	0,0001
PCB-81	0,0001	0,0003
PCB-126	0,1	0,1
PCB-169	0,01	0,03
<i>PCBs mono-orto</i>		
PCB-105	0,0001	0,00003
PCB-114	0,0005	0,00003
PCB-118	0,0001	0,00003
PCB-123	0,0001	0,00003
PCB-156	0,0005	0,00003
PCB-157	0,0005	0,00003
PCB-167	0,00001	0,00003
PCB-189	0,0001	0,00003

Por lo tanto, la toxicidad de una muestra debido a las dioxinas y furanos y a los dl-PCBs presentes en esta, es la sumatoria de la multiplicación de la concentración individual de cada congénere (Ej. PCDDi y PCDDFi) por su TEF. Así el resultado obtenido expresa equivalente tóxico total (I-TEQ o WHO-TEQ) dependiendo de los factores de toxicidad utilizados y obteniéndose un único valor que permite que una mezcla de sustancias pueda ser evaluada como si tan sólo estuviera presente la 2,3,7,8-TCDD.:

$$I - TEQ = \sum (PCDDi * TEFi) + \sum (PCDDFi * TEFi)$$

$$WHO - TEQ = \sum (PCDD / Fi * WHO - TEFi) + \sum (dlPCBi * WHO - TEFi)$$

Es necesario señalar que los valores I-TEFs son ampliamente utilizados cuando se analizan muestras ambientales como emisiones, inmisiones, suelos, fangos, etc., y lo mismo sucede con los WHO-TEF cuando se habla muestras biológicas o relacionadas con el consumo tanto humano como animal de alimentos, agua potable, piensos, etc.

1.2.8. Aspectos legislativos y normativos relacionados con la gestión de residuos y la contaminación medioambiental producida por PCDD/Fs y PCBs.

Las principales iniciativas legislativas generadas por la comunidad internacional dirigidas a disminuir las emisiones de PCDD/Fs y PCBs comenzaron a ver la luz a finales de los 70s y en la década de los 80s. En primer lugar se intentó controlar la producción y uso de productos químicos que pudieran estar contaminados con dioxinas y furanos como los PCBs (Directiva 85/467/CEE que modificaba la Directiva 76/769/CEE) y el pentaclorofenol (Directiva 91/173/CEE).

Por otra parte la contribución realizada por Olie y cols. en 1977, en la que se vinculaba a las dioxinas con procesos térmicos, así como otros estudios realizados más adelante, permitieron llegar a la conclusión que las incineradoras de residuos sólidos tanto urbanos como hospitalarios e industriales eran una de las principales fuentes de emisión de compuestos organoclorados a la atmósfera (Rappe, 1994). Como consecuencia se intensificaron las investigaciones para optimizar las condiciones de incineración para tratar de disminuir las emisiones de estos compuestos a la atmósfera. Los resultados de estos trabajos permitieron a la Unión Europea elaborar

las directivas 89/369/CEE y 89/429/CEE en las que se establecían las condiciones de funcionamientos de las incineradoras de residuos sólidos urbanos en lo referente a límites de emisión, temperaturas del proceso ($>850^{\circ}\text{C}$) y concentración de oxígeno, entre otros. En 1994, la directiva 94/67/CEE establece por primera vez el límite de emisión, $0,1\text{ng I-TEQ/Nm}^3$, de dioxinas y furanos pero solo para las incineradoras de residuos peligrosos. No obstante, en el año 2000 se generalizó este límite para las emisiones de incineradoras y plantas que realizan co-incineración, y se establecieron con claridad los valores límites de emisión para otros contaminantes como metales, óxidos de nitrógeno y azufre, material particulado y cloruros de hidrógeno, entre otros (Directiva 2000/76/CEE). Asimismo, se instauró por primera vez un valor límite de emisión de PCDD/Fs de $0,3\text{ mg/l}$, para el vertido de aguas residuales procedentes de la depuración de los gases de combustión de las instalaciones incineradoras y co-incineradoras.

El establecimiento de límites de emisiones de los diferentes contaminantes ha traído como consecuencia el desarrollo de nuevas tecnologías, tanto desde el punto de vista industrial, mediante el desarrollo de sistemas de tratamiento de gases más eficientes y la búsqueda de condiciones óptimas en el proceso de combustión, como de metodologías analíticas que permitieran detectar y cuantificar la presencia de estos contaminantes tanto en las fuentes de emisión como en muestra de aire ambiente. De este modo, se pasó de una legislación que en los años 70s controlaba principalmente la emisión de partículas, a los primeros scrubbers (o duchas) para neutralizar los gases ácidos y los filtros de mangas que aparecieron en los años 80. Posteriormente se comenzó a utilizar carbón activo para retener compuestos orgánicos y en los últimos años, con la imposición de un límite para las emisiones de óxidos de nitrógeno, se ha llevado a cabo la instalación de reactores catalíticos.

La determinación en fuentes fijas de dioxinas y furanos contemplados en la legislación europea remite a la Norma Europea 1948 de 1996. Esta norma se divide en 3 partes, una para el muestreo, otra para la extracción y purificación y finalmente otra para el análisis por cromatografía de gases acoplada a la espectrometría masas de alta resolución (GC-HRMS). En la primera parte de esta norma se establece la posibilidad de

usar 3 métodos de muestreo en condiciones de isocinetismo y se limita el tiempo de 6 a 8 horas. En 2006, se realiza una revisión de esta parte de la norma en la que se incluyen 2 cambios importantes. En primer lugar se eliminó la restricción del tiempo máximo de toma de muestra a 8 horas, abriendo así la posibilidad de realizar muestreos más largos y, en segundo lugar, se incluyó en el título de la norma a los PCBs tipo dioxina. En el año 2010 se publicó la parte 4 de esta norma cuyo contenido está exclusivamente relacionado con el muestreo y el análisis de los dl-PCBs. En la actualidad se está trabajando en la parte 5 de la norma que estará relacionada con el muestreo ininterrumpido de estos contaminantes. La utilización de captadores en continuo contribuirá a aumentar la fiabilidad de los muestreos y como consecuencia al conocimiento sobre los valores reales de emisión de COPs a la atmósfera, debido a que los muestreos cubrirán más del 90% del tiempo de operación de las plantas. Este tipo de muestreo está basado en el uso de equipos automáticos capaces de muestrear durante 4 – 6 semanas de forma ininterrumpida mediante un sistema fijo instalado en las fuentes de emisión. Pasado este período, el cartucho con la muestra es enviado al laboratorio para la determinación de los compuestos de interés adsorbidos en el medio de muestreo.

A nivel global han aparecido instrumentos legales que además de contemplar límites de emisión para las plantas, pretenden reducir el impacto que estos tienen sobre la población en general. Así, podemos hablar del Convenio de Estocolmo, que insta a los países firmantes a tomar una serie de medidas para reducir o eliminar las emisiones de estos contaminantes, mediante la elaboración de inventarios que permitan evaluar cuáles son las fuentes de producción mayoritarias y el uso de las mejores tecnologías disponibles. En 2004, la Comunidad Europea aprobó el reglamento 850/2004 sobre contaminantes orgánicos persistentes que tiene como objetivo prohibir, suprimir con la mayor celeridad posible o restringir la producción, comercialización y uso de las sustancias sujetas al Convenio de Estocolmo o al Protocolo sobre COPs del Convenio de 1979 sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia (DOCE, 2004). Por otra parte, este reglamento exhorta a los Estados miembros a establecer programas de cooperación para llevar a cabo

acciones comunes que permitan ofrecer de forma periódica datos de vigilancia sobre la presencia en el medio ambiente de dioxinas y furanos, PCBs, hexaclorobenceno e hidrocarburos aromáticos policíclicos. Este reglamento ha sido modificado recientemente mediante los reglamentos 756/2010 y 757/2010 que incluyen todos los compuestos listados en el Convenio de Estocolmo, los límites máximos permitidos de éstos en diferentes matrices, así como la incorporación del pentaclorobenceno al grupo de sustancias a estudiar. Para cumplir con los nuevos reglamentos se han establecido programas de vigilancia dirigidos a determinar sus niveles en el medio ambiente. Asimismo, la reciente Directiva 2010/75, que entró en vigor en enero de 2011, relacionada con las emisiones industriales, pretende lograr un mayor nivel de protección del medio ambiente mediante el establecimiento de valores límites de emisión de contaminantes para las diferentes actividades industriales, siempre de acuerdo con las mejores técnicas disponibles.

Por otra parte, la gestión de los fangos de depuradoras, como subproductos de los tratamientos de aguas que se realizan en las estaciones depuradoras, resulta de gran importancia por el volumen de este residuo que se genera cada año en Europa. La Directiva 86/278/EC, fomenta la utilización de este material como fertilizantes en la agricultura debido a su composición química, así como a regula su uso para prevenir efectos adversos para los suelos, la vegetación, los animales y los seres humanos. Como consecuencia, resulta imprescindible llevar a cabo controles exhaustivos sobre estos residuos en lo que concierne a los contaminantes que se acumulan en esos fangos producidos como resultado de los procesos de depuración de las aguas residuales. Esta Directiva ha quedado desfasada ya que en ella solo se establecen valores límites para 7 metales pesados, no hace referencia a las diferentes familias de compuestos orgánicos que se encuentra en los fangos, muchas de las cuales tienen un especial interés desde el punto de vista toxicológico. En este sentido varios países europeos han implementados valores límites más estrictos que los que aparecen en la directiva para estos metales, así como requisitos que deben ser seguidos con respecto a otros contaminantes de carácter orgánico (De Souza y Kuch, 2005; Umlauf y cols., 2011). Con posterioridad se elaboró el Working Document on Sludge (EU, 2000),

documento que en la actualidad sirve como referencia a nivel europeo para evaluar la calidad de los fangos y/o productos relacionados, a la espera de la necesaria actualización de la Directiva 86/278/EC. Este documento abarca tanto los metales pesados presentes en la directiva como contaminantes orgánicos entre los que se encuentran las PCDD/Fs y los dl-PCBs.

Por último, la tabla 1.10 muestra un resumen de las principales iniciativas legislativas relacionadas con la gestión de residuos y la protección del medio ambiente llevadas a cabo por la Unión Europea en los últimos años.

Tabla 1.10. Principales disposiciones legislativas relacionadas con el medio ambiente y la gestión de residuos adoptadas por la Comisión Europea en los últimos años.

<i>Documento</i>	<i>Fecha</i>	<i>Contenido</i>
Directiva 1986/278/EEC	12 de junio 1986	Relativa a la protección del medio ambiente y en particular de los suelos agrícolas en los que se aplican fangos de depuradoras.
DIRECTIVA 1989/369/CEE	8 de junio de 1989	relativa a la prevención de la contaminación atmosférica procedente de nuevas instalaciones de incineración de residuos municipales.
DIRECTIVA 1989/429/CEE	15 de julio de 1989	relativa a la reducción de la contaminación procedente de instalaciones existentes de incineración de residuos municipales.
DIRECTIVA 1994/67/CEE	16 de diciembre de 1994	relativa a la incineración de residuos peligrosos.
DIRECTIVA 2000/76/CEE	4 de diciembre de 2000	Relativa a la incineración de residuos
REGLAMENTO (CE) No 850/2004	29 de abril de 2004	Sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CE.
Directiva 2008/98/CE	19 de noviembre de 2008	Directiva Marco sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas
REGLAMENTO (UE) No 756/2010	24 de agosto de 2010	Modifica los anexos IV y V del Reglamento (CE) No 850/2004.
REGLAMENTO (UE) No 757/2010	24 de agosto de 2010	Modifica los anexos I y III del Reglamento (CE) No 850/2004.
DIRECTIVA 2010/75/UE	24 de noviembre de 2010	Sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) (versión refundida).

CAPÍTULO 2

***Metodología Analítica para la determinación de PCDD/F
y dl-PCBs en muestras obtenidas en procesos
relacionados con la gestión de residuos.
Validación y cálculo de incertidumbre.***

2. Metodología Analítica para la determinación de PCDD/F y dl-PCBs en muestras obtenidas en procesos relacionados con la gestión de residuos. Validación y cálculo de incertidumbre.

En este capítulo se detallan las metodologías analíticas utilizadas en el análisis de CTDs en las diferentes matrices ambientales que se abordan en capítulos posteriores de esta tesis. Como se verá más adelante, la participación en diferentes ejercicios interlaboratorios a lo largo de varios años, así como el análisis de materiales de referencia certificados (CRMs), corroboran la idoneidad de esta metodología para el análisis tanto de PCDD/Fs como de PCBs tipo dioxinas. Además, la metodología analítica se validó permitiendo al laboratorio la obtención del correspondiente certificado de acreditación, que otorga la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC), de acuerdo a normas internacionales y siguiendo las políticas y recomendaciones establecidas por la Unión Europea.

2.1. Antecedentes

El análisis de PCDDs/Fs y PCBs ha experimentado grandes avances en las últimas décadas como resultado del gran interés mostrado por parte de la comunidad científica involucrada en el estudio de estos contaminantes. En los años 70s se publicaron los primeros métodos analíticos que tenían como objetivo la identificación de estos compuestos en productos industriales (Vos y cols. 1970; Buser y cols., 1976). En 1977, Olie y cols. desarrollaron un método que permitió la determinación de dioxinas y furanos en cenizas volantes procedentes de plantas incineradoras. Este trabajo constituyó la primera evidencia de la presencia de estos contaminantes como productos indeseados de los procesos de incineración y originó una gran actividad científica dirigida a conocer en profundidad sus fuentes, mecanismos de formación y características toxicológicas (Fiedler y cols., 1990; Fiedler, 1996; Fiedler, 1998; Fiedler, 2003), así como, la elaboración de instrumentos legales y metodologías analíticas oficiales para llevar a cabo un exhaustivo control medioambiental y la reducción de sus emisiones (EPA1613, 1994; UNEP, 1999; Directiva 2000/76/EC; EN1948, 2006). Estos

primeros análisis se llevaron a cabo acorde a la instrumentación analítica disponible en aquellos años y hace referencia al uso de la espectrometría de masas de baja resolución y la utilización de columnas empaquetadas, que no permitían una gran eficacia en la separación cromatográfica.

Los procedimientos analíticos para la determinación de dioxinas y furanos, así como PCBs tipo dioxinas (dl-PCBs), son procesos laboriosos y complejos debido a la variedad y características de las matrices, la baja concentración a la que se encuentran estos compuestos (del orden de ppt o ppq) y la presencia de un gran número de sustancias interferentes, normalmente a concentraciones mucho más elevadas. Los métodos de análisis internacionalmente reconocidos (EPA1613, EPA 23, Norma Europea EN1948), siguen criterios similares que se diferencian principalmente por el tipo de matriz en la que se encuentran los compuestos de interés, aunque comparten los siguientes requisitos (Rappe, 1987):

1. *Alta sensibilidad y bajos límites de detección.* El intervalo de concentraciones al cuál estos compuestos manifiestan su carácter tóxico se encuentra al nivel de pg/g, fg/m³, etc.
2. *Alta selectividad.* La metodología analítica debe permitir una clara diferenciación frente a otras sustancias interferentes cuyos niveles pueden ser varios órdenes de magnitud superiores.
3. *Alta especificidad.* La capacidad para realizar una discriminación específica de aquellos compuestos que se encuentran cloro sustituidos en las posiciones 2,3,7,8 es uno de los elementos clave en este tipo de análisis.
4. *Alta precisión y exactitud.* La determinación de estas sustancias debe aportar un valor de concentración que se aproxime al máximo al valor real y con la menor dispersión posible.

De este modo, el análisis de muestras ambientales sólidas como cenizas, fangos, suelos, sedimentos y tejidos se lleva a cabo generalmente siguiendo el procedimiento descrito en la método EPA1613, mientras que el análisis de los compuestos tipo dioxinas en emisiones gaseosas, se realiza según las indicaciones definidas en el

método EPA23 en los Estados Unidos o en la Norma Europea EN1948.

Las metodologías mencionadas anteriormente están basadas en la utilización de compuestos marcados isotópicamente antes de la extracción Soxhlet, seguida de etapas de purificación y fraccionamiento del extracto mediante cromatografía de adsorción en columnas abiertas. La determinación final se realiza por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (GC-HRMS), que es el método de referencia para las PCDD/Fs (EPA Method 1613; European standard EN1948; Reglamento CE Nº 1883/2006) y los dl-PCBs (EPA Method 1668; European standard EN1948; Reglamento CE Nº 1883/2006) (figura 2.1). Finalmente, la cuantificación se realiza mediante el método de dilución isotópica, que está basado en la linealidad de la respuesta del espectrómetro de masas frente a la señal que originan estos compuestos en un intervalo de concentraciones, que viene determinado por las rectas de calibrado, así como por la utilización de un factor de respuesta relativa (RRFs) obtenido a partir de éstas.

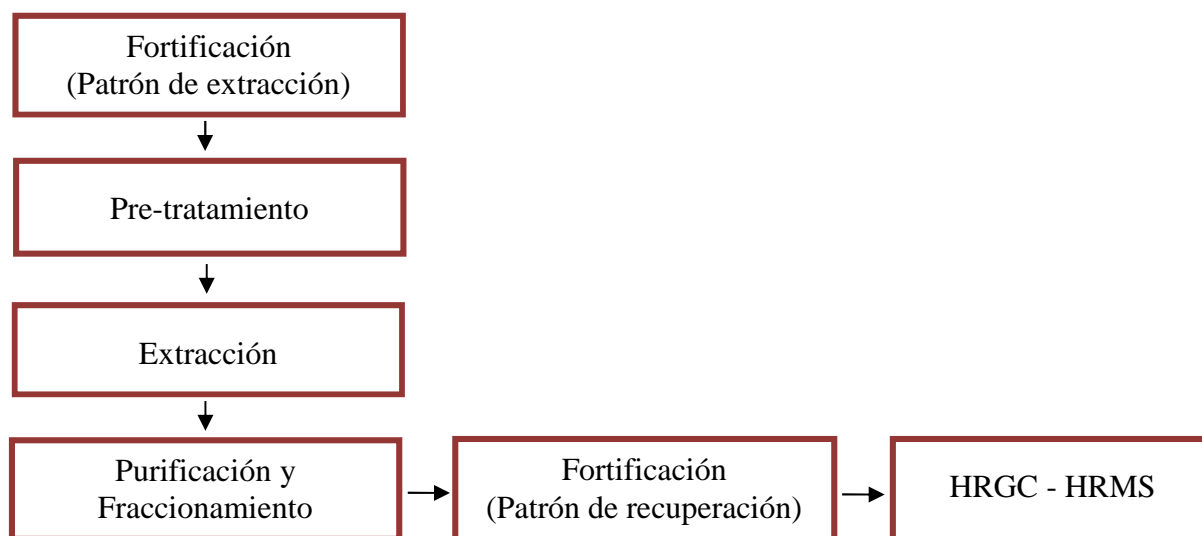


Figura 2.1. Etapas principales de la metodología analítica de utilizada en la determinación de los compuestos tipo dioxinas

El uso de la HRMS y su posterior aplicación en el análisis de los CTD, así como la disponibilidad de compuestos marcados isotópicamente han mejorado considerablemente la calidad de los análisis (van Bavel y Abad, 2008). La hipótesis de partida radica en que estos compuestos se comportan de manera similar a sus

respectivos nativos durante las etapas de extracción, purificación y fraccionamiento, pero pueden ser diferenciados por su relación masa-carga (m/z) en el espectrómetro de masas. De esta manera, si se producen pérdidas durante la preparación de la muestra los resultados finales para cada congénere pueden ser corregidos de forma fiable y segura.

2.2. Descripción de la metodología analítica utilizada.

Como se ha explicado anteriormente el procedimiento de análisis utilizado para la obtención de los resultados que se presentan en esta memoria, está basado en metodología de referencias internacionales como son el Método EPA1613 y la Norma UNE-ISO EN1948 y se corresponde con el esquema analítico presentado en la figura 2.1. No obstante, con el objetivo de disminuir el tiempo de análisis se sustituyó la purificación manual por el sistema de purificación automática PowerPrep (FMS). Además, a raíz de la participación en los trabajos realizados para la validación de la metodología para el análisis de dl-PCBs en emisiones, en colaboración con el Comité Europeo de Normalización (CEN), se introdujo una modificación en la etapa de fraccionamiento con el objetivo de obtener dos fracciones en las cuales estuvieran las dioxinas por una parte y los dl-PCBs en otra. Esta variación permitió analizar las PCDD/Fs y los dl-PCBs mediante dos inyecciones, a diferencia de las tres que eran necesarias en el esquema de fraccionamiento que se realizaba anteriormente en nuestro laboratorio (Abad y cols., 2000; Eljarrat y cols., 2001), donde los PCBs coplanares eluían de la columna de carbón junto con las dioxinas y los PCBs mono-orto se obtenían de la columna de alúmina (Martínez y cols., 2009).

2.2.1. Fortificación y Extracción.

El objetivo de la etapa de extracción es la liberación de los CTDs contenidos en la muestra y su transferencia lo más completa posible a un disolvente orgánico. Una vez sometida la muestra al proceso de extracción, se dispone de un extracto orgánico en el que se encuentran presentes simultáneamente los compuestos de interés junto con un buen número de otras sustancias coextraídas que pueden interferir en el análisis.

El análisis de PCDDs/Fs y dl-PCBs en suelos, fangos de depuradoras, cenizas e

inmisiones se llevó a cabo siguiendo procedimientos internos desarrollados en nuestro laboratorio basados en el método EPA1613. Las muestras provenientes de emisiones de fuentes estacionarias se analizaron bajo los parámetros establecidos por la norma EN1948:2006. Cada uno de estos métodos propone mezclas de patrones marcados isotópicamente a utilizar en cada una de las etapas del análisis, así como en la preparación de los adsorbentes de muestreo.

Antes de comenzar el proceso de extracción, se añade a la muestra una cantidad conocida de patrones marcados isotópicamente con ^{13}C mediante pesada y se dejó reposar durante 2 horas, antes de iniciar la extracción, con el objetivo de permitir la interacción del patrón lo máximo posible con la matriz. La adición de estos compuestos marcados isotópicamente permite la cuantificación mediante el método de dilución isotópica de los compuestos nativos contenidos en la muestra, y por otra parte, permite controlar las inevitables pérdidas que se pueden producir durante las múltiples etapas del proceso analítico, con ayuda de los correspondientes patrones de recuperación que se añadirán al vial antes de la determinación final mediante GC-HRMS.

El proceso de extracción se llevó a cabo mediante Soxhlet que está considerado como el método de extracción de referencia en muestras sólidas tales como suelos, sedimentos y cenizas volantes (Focant y cols., 2004). Aunque el proceso es muy similar en la mayoría de las matrices que hemos analizado, en los siguientes subapartados se describen las diferencias existentes en la etapa de extracción para cada una de las matrices estudiadas.

2.2.1.1. Suelos y fangos de depuradoras

Las muestras de suelos fueron extendidas en bandejas de aluminio y después de retirar las raíces, piedras y restos vegetales que contenían, se pusieron a secar a temperatura ambiente bajo campana durante 12 horas. Posteriormente alrededor de 25g de muestra seca fortificada con los patrones correspondientes se sometieron a una extracción con Soxhlet con tolueno (ciclos de 15 ó 20/minutos). El extracto orgánico obtenido después de 24 horas de extracción fue concentrado en un evaporador rotatorio hasta unos 10ml. A continuación se añadieron 100 ml de n-

hexano y se reconcentraron hasta 1-2 ml para eliminar el tolueno debido a que este disolvente es incompatible con las etapas iniciales del proceso de purificación.

En el caso de las muestras de fangos de depuradoras no fue necesario realizar ninguna etapa de pre-tratamiento puesto que llegaban al laboratorio secas y tamizadas. Para este tipo de muestras se pesaron 10g y se procedió de manera similar a las muestras de suelos (Abad y cols., 2005; Martínez y cols., 2007)

2.2.1.2. Cenizas

En el análisis de los CTD en cenizas resulta indispensable incluir una etapa de digestión ácida antes de proceder a su extracción, debido a la naturaleza de la matriz ya que este tipo de material adsorbe fuertemente a los analitos y no permite su extracción directa con un disolvente orgánico. Por esta razón, una vez pesada la muestra (4g de ceniza o 1 g en el caso de materiales de referencia CRM-490 y CRM-615), se fortificaron con los patrones marcados y se les adicionaron 40ml de HCL 3%. Después de la agitación en caliente de la muestra durante 2 horas, se separó el sobrenadante del residuo sólido mediante centrifugación y la fase líquida fue sometida a una extracción líquido-líquido con diclorometano y al residuo, una vez seco, se le realizó una extracción en Soxhlet similar a la descrita en sub-apartados anteriores.

2.2.1.3. Emisiones

Las muestras de emisiones tal y como se definen en la norma EN1948:2006 están formadas por 3 partes de naturaleza diferente. En primer lugar se encuentra la parte sólida constituida por el filtro y la resina XAD-2, en segundo lugar una parte acuosa formada por el líquido condensado que se recoge durante la captación y por último los disolventes (acetona, tolueno) empleados en la limpieza del material de vidrio del tren de muestreo una vez acabada la toma de muestra.

La extracción de los componentes sólidos de la muestra se realiza mediante Soxhlet tolueno durante 48 horas y al líquido condensado se le realiza una extracción líquido-líquido con diclorometano. Los 2 extractos orgánicos resultantes de estas etapas se unen con los disolventes orgánicos de lavado del tren de muestreo y se llevan a casi sequedad mediante evaporador rotatorio. Finalmente se reconstituye el

extracto con hexano al igual que en resto de muestras.

En el caso de las inmisiones, la espuma de poliuretano (PUF) y el filtro se extraen de igual modo al descrito para la fracción sólida de emisiones. La única diferencia radica en que el PUF es troceado antes de introducirlo en el cuerpo del Soxhlet con el objetivo de evitar la utilización de un volumen mucho mayor de disolvente.

2.2.2. Purificación y fraccionamiento.

La etapa de extracción en el análisis de COPs no es, por lo general, suficientemente selectiva para prescindir de los procedimientos de purificación y fraccionamiento, que se utilizan normalmente, antes del análisis instrumental. Como consecuencia los extractos “crudos” contienen una gran cantidad de interferencias que hacen indispensables incluir etapas que permitan aislar, en la medida de lo posible, los compuestos de interés de otras familias de compuestos que son co-extraídas.

Los procedimientos de purificación o limpieza de extractos están basados normalmente en la cromatografía de adsorción sólido-líquido en columnas abiertas usando diferentes combinaciones de adsorbentes, entre los que destacan la sílice, la alúmina, el Florisil y el carbón. Estos métodos, que fueron desarrollados en la segunda mitad del siglo pasado (Holden y Marsden, 1969; Hummel, 1977), continúan hoy vigentes y forman parte de las metodologías de referencia de que disponemos en la actualidad (EPA1613, 1994; EN1948:2006).

Para la purificación de los extractos de las muestras a las que hace referencia esta memoria se utilizó un sistema de gestión de fluidos automatizado (PowerPrep™, FMS) capaz de realizar de forma automática la purificación de extractos de muestras de distinta naturaleza. El equipo consiste básicamente en una serie de electroválvulas que realizan de forma automática todo el proceso de cromatografía de adsorción sólido-líquida: acondicionamiento de las columnas, carga de la muestra, eluciones y recogida de las fracciones deseadas en el colector. Este sistema utiliza una serie de columnas desechables elaboradas a partir de los adsorbentes mencionados anteriormente (figura 2.2).

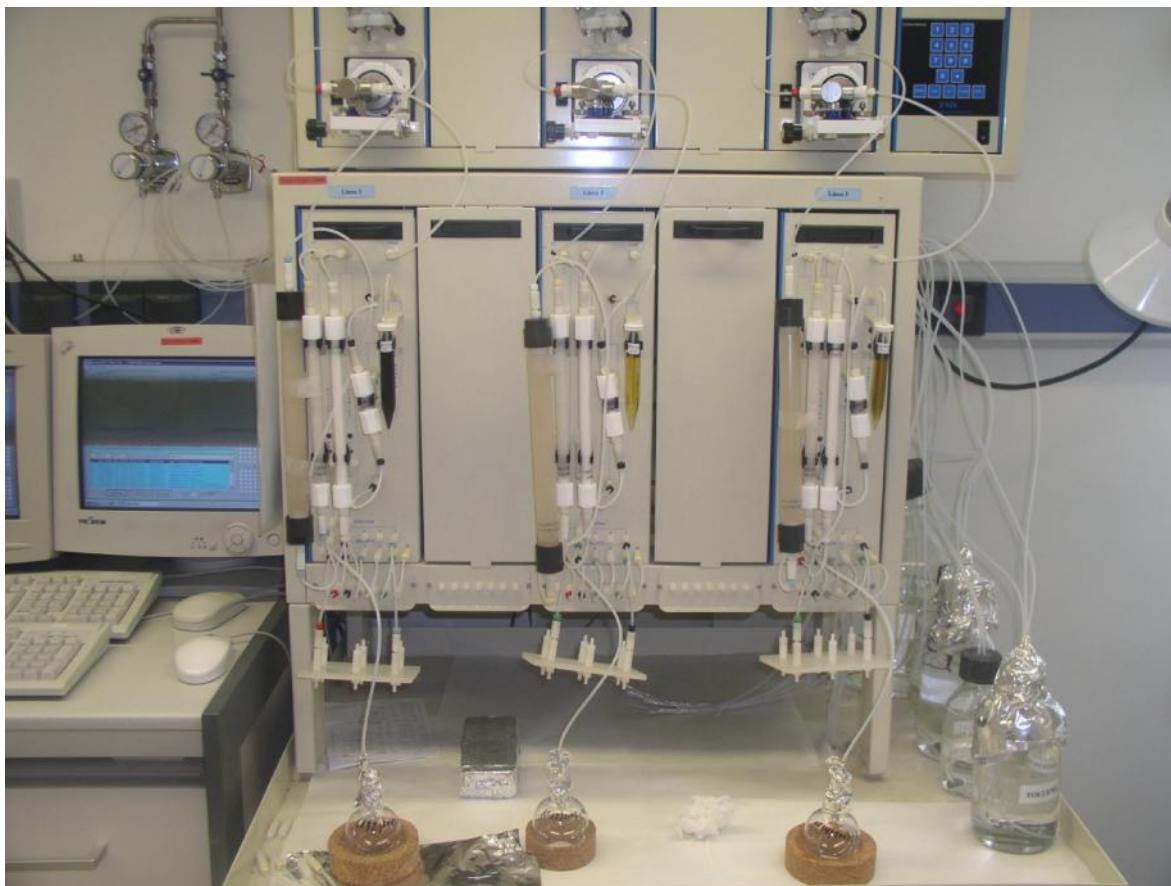


Figura 2.2. Sistema de purificación automática PowerPrep.

La gestión de las diferentes etapas del proceso, así como el tipo y volúmenes de los disolventes utilizados se controla mediante un programa informático diseñado para llevar a cabo la purificación y fraccionamiento de los extractos. Los adsorbentes utilizados en las etapas de purificación y fraccionamiento utilizadas para todas la matrices analizadas fueron las siguientes: sílice multicapa (ácida – básica), alúmina y carbón PX-21. En primer lugar, la columna de sílice posibilita la oxidación de la materia orgánica presente en la matriz, a la vez que retiene otras familias de compuestos como los PAHs, fenoles, ácidos y ésteres, y deja pasar los compuestos de interés. En segundo lugar, la columna de alúmina básica, en serie con la de sílice, permite el fraccionamiento de PCBs y las PCDD/Fs. Una primera elución de la columna de alúmina con 70 ml de n-hexano: diclorometano (90:10) permite obtener una fracción que contiene únicamente los dl-PCBs; mientras que la posterior elución de la alúmina con una mezcla de n-hexano: diclorometano (50:50) sirvió para transferir las PCDD/Fs a la columna de carbón para continuar con la limpieza de esta fracción. Por último, se

instala la columna de carbón activo PX-21 para completar la purificación de la fracción de dioxinas. La gran afinidad de este adsorbente hacia determinadas moléculas aromáticas de estructuras planas, especialmente aquellas formadas por anillos aromáticos adyacentes y sustituyentes electronegativos, facilita el fraccionamiento de los congéneres de PCDD/Fs y PCBs con características planas, aislándolos de otros compuestos aromáticos y por ende mejorando la calidad del extracto (Chang y cols., 1990; Chang y cols., 1993; Focant y cols., 2004). La elución de los compuestos que quedan fuertemente adsorbidos en cabeza de columna, se lleva a cabo con un disolvente con estructura plana como el tolueno (85ml) y en sentido inverso a la entrada de la muestra (Smith y cols., 1984). Una vez recogido el extracto purificado, se sustituyen las columnas por las conducciones correspondientes y se procede a la limpieza del sistema mediante distintos programas, con el fin de que el equipo quede listo para el procesamiento de las siguientes muestras.

2.2.3. Análisis mediante GC-HRMS.

Para los análisis de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas realizados en este trabajo se utilizó un sistema formado por un cromatógrafo de gases HP6890 provisto de un inyector automático CTC Pal (CTC Analytics) y acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución Autospec-Ultima NT (Waters) dotado de una fuente de ionización de impacto electrónico (EI+) y de un analizador de sector magnético de doble enfoque trisector, de configuración EBE, esto es, un analizador electroestático seguido de un analizador magnético y finalmente otro analizador electroestático para la separación de los iones y operando en modo de monitorización selectiva de iones (SIM) con un poder de resolución de 10000. El hecho de realizar la detección en estas condiciones tan exigentes, permite en primer lugar, eliminar la posible contribución de la mayoría de compuestos interferentes presentes en la matriz y realizar la detección de los analitos con una gran precisión en cuanto a su masa (Santos y Galcerán, 2003).



Figura 2.2. Sistema de GC-HRMS utilizado en el análisis de las muestras cuyos resultados se presentan en esta memoria.

La separación cromatográfica de los 17 congéneres clorosustituídos al menos en las posiciones 2,3,7,8, se realizó en una columna DB-5ms (J&W Scientific) que tiene la capacidad de separar los diferentes compuestos según su grado de cloración. En primer lugar se eluyen los congéneres tetraclorados, después los pentaclorados, y así sucesivamente hasta los octaclorados. Esto permite dividir el cromatograma en 5 “ventanas cromatográficas”, de forma que el espectrómetro de masas sólo monitoriza un reducido número de masas durante cada uno de estos períodos de tiempo, que se corresponden con la elución de cada grupo homólogo, lo cual aumenta considerablemente la sensibilidad del equipo. Por su parte, la separación cromatográfica de los 12 PCBs similares a las dioxinas se efectuó en una columna DB-XLB (J&W Scientific) que se caracteriza por un sangrado muy bajo y además permitió una separación satisfactoria de los compuestos de interés.

La identificación y la cuantificación, mediante el método de dilución isotópica, de los compuestos de interés en las muestras, se llevó a cabo con ayuda del software

Quanlynx versión 4.0 siguiendo los criterios descritos en las diferentes metodologías de referencia internacionales mencionadas anteriormente:

- El tiempo de retención de los picos cromatográficos correspondientes a los isómeros nativos 2,3,7,8 clorosustituidos debe diferir como máximo +3s con referencia al tiempo de retención de los correspondientes isómeros marcados con ^{13}C que se añadieron al inicio del análisis.
- Los picos cromatográficos correspondientes a dos iones del mismo compuesto han de cumplir la relación isotópica correspondiente con una desviación máxima de un 15% del valor teórico.
- El pico cromatográfico que se pretende identificar tiene que cumplir una relación señal/ruido mayor 3 ($S/N > 3$).

2.3. Validación y cálculo de incertidumbre de la metodología analítica utilizada.

El elevado coste que supone realizar los análisis por replicado de los materiales de referencia disponibles en el mercado, o en su defecto, fortificados con CTDs, nos hizo decantarnos por la utilización de cenizas volantes para la validación del procedimiento de análisis de estas 2 familias de compuestos. Esta matriz nos permitió abarcar los diferentes tipos de muestras que se analizan habitualmente en nuestro laboratorio, ya que la mayoría de matrices ambientales que analizamos comparten gran parte del procedimiento de análisis y en específico el análisis de cenizas incluye una etapa de ataque ácido previa a la extracción al igual que en el análisis de emisiones. Además, la norma europea EN1948:2, 2006 define a las cenizas volantes como la matriz idónea para la validación del procedimiento analítico de CTDs en emisiones de fuentes estacionarias. Por último, la disponibilidad de 2 materiales de referencia como son el CRM-490 y CRM-615, nos permitió analizar cenizas volantes a 2 niveles de concentraciones, así como la posibilidad de enfrentarnos a los desafíos que tienen lugar cuando se analizan muestras reales, entre los que se encuentran la presencia de interferencias y coeluciones cromatográficas, así como la especial complejidad de la matriz.

En la actualidad los laboratorios de análisis deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para la finalidad o propósito perseguido (UNE-EN ISO/IEC 17025, 2005; EURACHEM, 1998), ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que proporcionan estos resultados. La validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados acorde a los parámetros de calidad exigidos.

De acuerdo a lo descrito en la norma ISO 17025, la validación de una metodología analítica no puede ser simplemente una caracterización de la metodología analítica en términos de factores cualitativos individuales. En otras palabras, calcular simplemente la desviación standard en condiciones de repetibilidad no significa que el método sea válido. Validar un método analítico consiste en verificar y documentar su eficacia, o lo que es lo mismo, su adecuación a unos determinados requisitos, previamente establecidos por el usuario, para poder resolver un problema analítico particular y posibilitar la cuantificación de los compuestos de interés con la máxima exactitud posible. Lo que el analista debe buscar es que la probabilidad de que la diferencia entre el valor obtenido y el valor verdadero, que siempre permanecerá desconocido, sea lo más pequeña posible, o como mínimo dentro de unos límites aceptables (Feinberg y Laurentie, 2006). Estos requisitos son los que determinan los parámetros o criterios de calidad que debe poseer el método a utilizar para resolver el problema analítico (tabla 2.2).

Tabla 2.1. Parámetros de calidad de un método analítico.

Criterios de Calidad	Exactitud
	Precisión
	Incertidumbre
	Selectividad
	Sensibilidad
	Límite de detección y cuantificación
	Intervalo de trabajo
	Robustez

Según la norma mencionada anteriormente, los laboratorios deben validar todos los métodos que utilicen, tanto los desarrollados por ellos mismos o por otros laboratorios, aquellos procedentes de fuentes bibliográficas e incluso los métodos de referencia. Asimismo, la validación del procedimiento analítico debe tener en cuenta el intervalo de concentraciones y de matrices correspondientes a las muestras que se analizarán de forma rutinaria. Los criterios de calidad que al menos deben verificarse durante el proceso de validación son la exactitud (grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado), la precisión (grado de concordancia entre ensayos independientes obtenidos bajo unas condiciones estipuladas) y la incertidumbre de los resultados obtenidos con el método ya que, de esta forma, se obtienen resultados trazables y comparables (Guía ISO 3534-1, 2008).

Llegados a este punto es necesario destacar la evaluación de la incertidumbre como parámetro fundamental, ya que en el proceso de su estimación se incluyen todos los criterios de calidad que se muestran en la tabla 2.2. Asimismo, la participación en ejercicios interlaboratorios es otro de los elementos esenciales que permite demostrar la eficiencia de un procedimiento analítico acreditado, puesto que proporciona información externa e inestimable de la exactitud y la precisión de los resultados que se obtienen como consecuencia de su aplicación.

2.3.1. Estimación de incertidumbre

La estimación de la incertidumbre para el análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs constituye uno de los aportes más interesantes de esta Tesis, ya que las principales normas o métodos de análisis para estos compuestos no hacen referencia a la determinación de este parámetro o a la metodología que se debe utilizar para llevarla a cabo.

La incertidumbre se define como el intervalo de valores en el que se sitúa, generalmente con una alta probabilidad dada, el valor verdadero de la magnitud medida (Guía ISO 3534-1). Esta definición no está exenta de cierta polémica ya que en la práctica el “valor verdadero” no puede llegar a conocerse. Es por ello que el International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated

Terms (VIM, 2012) evita este término y redefine la incertidumbre como “un parámetro, asociado al resultado de una medida, que caracteriza el intervalo de valores que puede ser razonablemente atribuido al mensurando (magnitud sujeta a medida)”. El concepto de incertidumbre pone en tela de juicio la exactitud del resultado obtenido una vez que se han evaluado todas las posibles fuentes de error y que se han aplicado las correcciones oportunas. Es decir, la incertidumbre proporciona una idea de la calidad del resultado ya que indica cuánto puede alejarse un resultado del valor considerado verdadero.

La nueva norma EN ISO/IEC 17025 no sólo subraya la necesidad de estimar la incertidumbre de ensayo, sino que también deben calcularse las incertidumbres asociadas a las calibraciones internas (es decir, las calibraciones que realiza el propio laboratorio). No obstante, el cálculo de la incertidumbre no es sencillo debido al elevado número de fuentes de error presentes en un procedimiento analítico, razón por la cual se han propuesto varias metodologías para su estimación. En 1993, la Organización Internacional de Normalización (ISO) desarrolló una aproximación para calcular la incertidumbre en medidas físicas la cual estaba basada en identificar y cuantificar cada uno de los componentes de incertidumbre del proceso de medida (ISO/IEC Guide 98, 1993; actualizada mediante ISO/IEC Guide 98-3, 2008). Sin embargo, el hecho de adaptar esta metodología a los procedimientos analíticos resultó ser muy laborioso y costoso por lo que se fueron imponiendo otras metodologías basadas en calcular la incertidumbre de manera más global, agrupando términos de incertidumbre siempre que fuera posible. En 1998 y 1999 se propusieron otras aproximaciones globales basadas en calcular la incertidumbre utilizando la información obtenida en la validación de los métodos analíticos (Ellison y Williams, 1998; Barwick y cols., 1999). Asimismo, en el año 2001 la guía EURACHEM incluyó la posibilidad de calcular la incertidumbre utilizando información de la validación de métodos de ensayo (EURACHEM/CITAC, 2001). Esta nueva filosofía del cálculo global de la incertidumbre se está imponiendo cada vez más (Cuadros y cols., 2002; Feinberg y Laurentie, 2006) y es la que hemos escogido en nuestro laboratorio.

La incertidumbre de las mediciones está formada por numerosos componentes, que tienen su origen en las actividades relacionadas con la muestra. La incertidumbre global (U) de un resultado analítico está influenciada por valores de incertidumbre correspondientes a las diferentes etapas relacionadas con la obtención del resultado. La primera de ellas está relacionada con los procesos de muestreo, envasado, transporte y almacenamiento de muestras (S_m) (Ambrus y Soboleva, 2004). En segundo lugar se encuentra la etapa relacionada con la preparación de la alícuota de la muestra que se va a analizar (S_p) y el tercero con el análisis de la misma, la cual incluye las etapas de extracción, limpieza, evaporación, derivatización (si la hubiera) y determinación instrumental (S_a). De esta manera la incertidumbre de un resultado se calcula siguiendo la ley de propagación de errores sumando cuadráticamente las diferentes incertidumbres (CAC/GL 59, 2006.):

$$U = \sqrt{S_m^2 + S_p^2 + S_a^2}$$

La metodología utilizada para la estimación de la incertidumbre en esta tesis se basa en el modelo conocido como caja negra o top-down (Soboleva y cols., 2004; EURACHEM/CITAC, 2001) partiendo del uso de CRMs. Este método se basa fundamentalmente en la validación del procedimiento analítico, en datos de precisión a largo plazo derivados de muestras de control del laboratorio, resultados de ensayos de aptitud, datos bibliográficos publicados y/o ensayos de colaboración entre laboratorios (CAC/GL 59, 2006).

La aplicación de este procedimiento global consiste en utilizar CRMs de concentraciones similares a las de las muestras que serán analizadas de manera rutinaria, así como en identificar las posibles fuentes de incertidumbres de la metodología analítica a evaluar. El procedimiento utilizado para llevar a cabo la validación de la metodología analítica, así como los diferentes componentes de la incertidumbre total y las fórmulas utilizadas para su cálculo se muestra en el artículo científico que se presenta en el apartado 2.3.3 (Martínez y cols., 2009).

En el siguiente apartado se incluye el artículo titulado, “Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated

biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes” donde se aborda la estimación de la incertidumbre de la metodología analítica utilizada para el análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en emisiones

2.3.2. Artículo científico: “Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes”

K. Martínez, J. Rivera-Austrui, M.A. Adrados, M. Abalos, J.J. Llerena, B. van Bavel, J. Rivera, E. Abad.

Journal of Chromatography A 1216, 2009, pp. 5888-5894.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chroma

Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes

K. Martínez^a, J. Rivera-Austrui^a, M.A. Adrados^a, M. Abalos^a, J.J. Llerena^a, B. van Bavel^b, J. Rivera^a, E. Abad^{a,*}^a Laboratory of Dioxins, Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain^b MTM Research Centre, School of Science and Technology, Örebro University, SE 70187 Örebro, Sweden

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 February 2009

Received in revised form 27 May 2009

Accepted 5 June 2009

Available online 10 June 2009

Keywords:

PCDD/Fs

dl-PCBs

EN-1948

Emissions

Fly ash

Uncertainty

ABSTRACT

The analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) present in stack gas emissions and solid residues from incinerators will be mandatory in the foreseeable future. European standard EN-1948 is in the process of being updated through the addition of a new Part 4 related to the analysis of the 12 dl-PCBs. Therefore, either a comprehensive and reliable method capable of analyzing all of these 29 compounds (12 dl-PCBs and 17 2,3,7,8-PCDD/Fs) needs to be developed, or the existing PCDD/F analytical procedure must be adapted to include the dl-PCBs. This study has taken the latter approach of modifying PCDD/F methodology and in particular the fractionation step, by isolating dioxins and dl-PCBs into separate fractions ready for high resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) analysis. Results obtained from the analysis of Certified Reference Materials (CRM-490 and CRM-615) and fly ashes from the European Committee for Standardization (CEN) intercalibration study demonstrated that the proposed methodology is appropriate to determine the dl-PCBs in accordance with the impending European standard EN-1948. Uncertainty values obtained during the validation of the analytical methodology were 13% total I-TEQ (International Toxic Equivalent) for PCDD/Fs and 31% total WHO-TEQ (World Health Organization Toxic Equivalent) in the case of dl-PCBs. In addition, 'real' samples such as emissions and fly ashes were successfully analyzed following the proposed analytical method.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polychlorinated-*p*-dibenzodioxins and dibenzofurans (so-called dioxins), and polychlorinated biphenyls (PCBs) are all listed in the Stockholm Convention, a global treaty aimed at protecting human health and the environment from persistent organic pollutants [1]. Dioxins and PCBs are formed unintentionally as a result of industrial processes including several incineration of municipal solid waste, aluminum or copper recovery and steel production in the metallurgical industries. The presence of PCBs in the environment is not only due to these processes but could also result from release of the usage of commercial PCB formulations [2].

Particular importance is being given by the international community to prevent or reduce the emission of pollutants

such as polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and hexachlorobenzene (HCB) from all potential sources. The European Community Regulation 850/2004 [3] encourages Member States to identify and reduce the release of compounds listed in the Stockholm Convention as soon as possible, and to establish appropriate monitoring programs in order to obtain reliable data on the presence of the aforementioned compounds in the environment. Thus, it is mandatory to regulate and control stack emissions from stationary sources in order to obtain more precise information about the volume of persistent organic pollutants (POPs) emitted, as well as to adopt measures to reduce or, where possible, to eliminate their emission into the environment.

European Standard EN-1948 [4] is in the process of being updated, and will include a new Part 4 concerning the determination of dioxin-like PCBs (dl-PCBs) including according to IUPAC nomenclature: PCB#77, PCB#81, PCB#105, PCB#114, PCB#118, PCB#123, PCB#126, PCB#156, PCB#157, PCB#167, PCB#169, and

* Corresponding author.

E-mail address: esteban.abad@idaea.csic.es (E. Abad).

PCB#189. The main factors causing these compounds to act as dioxins include their planar structure and their ability to react with the same cellular receptor, the aryl hydrocarbon (Ah) receptor. In June 1997, the World Health Organization (WHO) organized a meeting of experts in Stockholm, where the Toxic Equivalent Factors (TEF) for dl-PCBs were proposed (Van den Berg et al. [5]).

Analysis laboratories will need to adopt a comprehensive strategy for the analysis of such compounds together with the PCDD/Fs in accordance with the impending EN-1948 standard. Often dl-PCBs are analyzed separately from PCDD/Fs, or extracted simultaneously but without extract fractionation and clean-up to optimize the overall analysis time. Usually, PCDD/F and the four coplanar PCBs (PCB#77, PCB#81, PCB#126, and PCB#169) behave in a similar way during fractionation and clean-up procedures, and are consequently collected in the same fraction. However, the mono-ortho PCBs (PCB#105, PCB#114, PCB#118, PCB#123, PCB#126, PCB#156, PCB#157, PCB#167, PCB#169 and PCB#189) normally elute in another fraction [6–8]. This makes analysis even more elaborate since this would result in at least three HRGC–HRMS determinations per sample.

The aim of this work was to assess the total uncertainty of an analytical methodology based on an exhaustive simultaneous extraction of PCDD/Fs and dl-PCBs, followed by a clean-up and fractionation procedure where the PCDD/Fs are collected in a separate fraction from the dl-PCBs, enabling the latter to be analyzed by means of a single injection into an HRGC–HRMS system. This methodology represents an important modification of a previous analytical procedure published by our group [8]. Finally, this analytical procedure was tested using real samples from different sources, including emissions samples and fly ashes used in an international interlaboratory exercise.

2. Material and methods

In the absence of Certified Reference Materials (CRM) for emissions, fly ashes were used for the uncertainty assessment of the analytical procedure. Methodology validation was carried out in several stages because no fly ash certified for both dl-PCBs and PCDD/F is available. First, two CRM fly ashes were used for the analysis of PCDD/Fs, performing 10 replicates of each one. Then, dl-PCB determinations were done using two other fly ashes from the CEN interlaboratory exercise [9]. Finally, the validation range was determined using blank samples, and the calibration curve. Furthermore, the overall uncertainty was calculated.

2.1. Analytical methodology

The analytical procedure is based on the one described in the European Standard EN-1948 [4]. Two CRMs were used for the analysis of PCDD/Fs (CRM-615 [10] and CRM-490 [11]) and two fly ashes, which were thoroughly analyzed in the CEN intercalibration study, for dl-PCBs. Approximately 4 g of fly ash were spiked with 400 pg of a ^{13}C -PCDD/F mixture (EN-1948-ES, Wellington Laboratories, Canada) and with 1000 pg of a ^{12}C -dl-PCBs mixture (P48-ES, Wellington Laboratories, Canada). After 2 h, spiked samples were digested with a 3 M HCl solution and stirred continuously at a low temperature for a further 2 h to release target compounds from fly ash structure. The solid fraction of the digested samples was separated from the supernatant by centrifugation and was Soxhlet extracted with 400 ml of toluene (Merck, Darmstadt, Germany) for 48 h (2×24 h). A dichloromethane (Merck, Darmstadt, Germany) liquid–liquid extraction was carried out on the supernatant, and this extract was mixed with the Soxhlet one.

The clean-up procedure consisted of a sequential array of the different Teflon columns prepacked with multilayer silica, alumina

and PX-21 carbon adsorbents, respectively (FMS Inc., Boston, USA) [8]. The elution volumes for the alumina column were modified respect to the work published by Abad et al. [8] in order to perform a fractionation where all dl-PCBs could be collected in a single fraction. For this purpose, the fraction 98:2 (hexane:dichloromethane) where only mono-ortho dl-PCBs were collected was substituted by a 70 ml hexane:dichloromethane fraction (90:10) in order to separate dioxins from dl-PCBs.

Instrumental PCDD/F analyses were performed using an Agilent gas chromatograph fitted with a $60\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ internal diameter (i.d.) $\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ film thickness DB-5ms fused silica column (J&W Scientific, CA, USA). The GC was connected through a heated transfer line, kept at $280\text{ }^\circ\text{C}$, to an AutoSpec Ultima NT high resolution mass spectrometer (Waters, Manchester, UK) which operated in the SIM mode at 10 000 resolving power (10% valley definition). Isotopic dilution using ^{13}C labeled standards as described in method 1948:4 was used for quantification [7]. The dl-PCBs were analyzed in the same HRGC/HRMS system but using a DB-XLB fused silica column ($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ i.d. $\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ film thickness) from J&W Scientific. CP-SIL 88 ($50\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ i.d. $\times 0.20\text{ }\mu\text{m}$ film thickness) and DB-5 ($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ i.d. $\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ film thickness) columns were also used as confirmatory columns in order to resolve PCDD/F co-elutions between target compounds and non-2,3,7,8-dioxins occurring in fly ash and emission samples.

2.2. Validation of the analytical methodology

The lack of stack emission reference material makes fly ash the most appropriate matrix to validate an analytical method for determining PCDD/Fs and dl-PCBs in stationary source emissions. Typically, the same interferences are present in both matrices and therefore a similar analytical strategy should be applied.

PCDD/F validation was carried out by running 10 replicates of two fly ash certified reference materials: a low level fly ash (CRM-615) and a high level fly ash (CRM-490). In the case of dl-PCBs, no CRM were available so the validation was carried out using two fly ashes analyzed in the CEN interlaboratory exercise in which eight European expert laboratories participated. Data reported by the laboratories were used to calculate the individual congener uncertainty (u_{CRM}) of these fly ashes, taking the average concentration value obtained in the exercise as the reference value, and calculating the uncertainty of each target compound by applying the following formula:

$$u_{\text{CRM}} = k \left(\frac{t \times \text{SD}}{\sqrt{n}} \right)$$

where k : coverage factor (used to expand the uncertainty to a determined confidence level; i.e. $k=2$ for a 95% confidence level); t : Student's t -test; SD: standard deviation; n : number of replicates.

2.3. Validation range

Validation concentration range was determined for the low range by using the limit of quantitation (LOQ) calculated during methodology validation, and for the high side by using the most concentrated point of the respective calibration curves: EN-1948CVS for PCDD/F and P48-W-CVS for dl-PCBs (Wellington Laboratories, Canada).

LOD and LOQ calculations were performed following the method described by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [12], which is based on a statistical approach and uses blank samples of the whole analytical procedure being evaluated. The two limits are defined as follows:

$$\text{LOD} = X + 3\text{SD}$$

Table 1Results of the CRM-615 analysis using the proposed analytical procedure ($n = 10$).

	V_{REF} (pg/g)	U (pg/g)	Average	RSD (%)	U_{method}	U ($k=2$)	U (%)	TEQ	U_{TEQ}
2,3,7,8-TCDD	27	5	33.58	13.7	6.6	13.2	39.4	33.58	6.62
1,2,3,7,8-PeCDD	92	12	109.62	13.8	19.7	39.4	36.0	54.81	9.85
1,2,3,4,7,8-HxCDD	74	12	77.95	11.6	11.2	22.3	28.7	7.80	1.12
1,2,3,6,7,8-HxCDD	103	13	111.79	7.2	10.6	21.2	19.0	11.18	1.06
1,2,3,7,8,9-HxCDD	108	16	122.03	11.7	16.9	33.8	27.7	12.20	1.69
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	870	130	825.13	10.1	109.0	217.9	26.4	8.25	1.09
OCDD	1750	200	1837.69	15.1	307.5	615.0	33.5	1.84	0.31
2,3,7,8-TCDF	86	28	87.88	11.8	17.7	35.4	40.3	8.79	1.77
1,2,3,7,8-PeCDF	176	26	147.00	14.4	30.6	61.1	41.6	7.35	1.53
2,3,4,7,8-PeCDF	125	20	123.77	4.5	11.5	23.1	18.7	61.88	5.77
1,2,3,4,7,8-HxCDF	203	21	202.99	8.3	20.4	40.8	20.1	20.30	2.04
1,2,3,6,7,8-HxCDF	204	23	218.20	9.3	24.2	48.4	22.2	21.82	2.42
2,3,4,6,7,8-HxCDF	130	15	143.45	9.5	16.1	32.3	22.5	14.35	1.61
1,2,3,7,8,9-HxCDF	13.3	2	16.83	13.2	3.3	6.5	38.6	1.68	0.33
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	750	90	706.04	7.7	72.7	145.4	20.6	7.06	0.73
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	61	6	57.81	9.5	6.5	13.0	22.4	0.58	0.06
OCDF	290	40	255.66	9.9	33.2	66.5	26.0	0.26	0.03
$U=$									14.12
								I-TEQ	$U_{\text{TEQ}} (k=2)$
								273.72	28.25
									$U_{\text{TEQ}} (%)$
									10.32

 V_{REF} : reference value; U : uncertainty; RSD: relative standard deviation.

$$\text{LOQ} = X + 10\text{SD}$$

where X is the mean of the congener signals encountered in a series of blank and SD is the standard deviation of this population.

2.4. Overall uncertainty calculation

The uncertainty estimation in this work was performed using the black box model and the EURACHEM/CITAC Guide CG 4 [13]. The uncertainty of the measurement is affected by different sources, such as reference values, instrument effects (volumetric and masses devices, autosampler, MS spectrometer), sampling, storage conditions, matrix and operator effects. The contribution made by these sources to analytical procedure uncertainty can be grouped into three separate terms, enabling overall uncertainty to be calculated

according to the following expression:

$$U = k \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + \left(w \frac{\text{SD}}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{\bar{X} - R_{\text{P}}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

where U : total uncertainty; w : factor WECC (correction factor that differs from the unity when $n < 10$); \bar{X} : result average; R_{P} : certified value or consensus value for dl-PCBs; SD: standard deviation; n : number of replicates.

3. Results and discussion

Dioxin analysis was carried out using Certified Reference Material (CRM) numbers 615 and 490. These are fly ash samples from municipal waste incinerators which were certified by the BRC ([9,10]).

Results shown in Table 1 were obtained after running the sample through three different columns (DB-5ms, CP-SIL 88, and DB-5)

Table 2Results of the CRM-490 analysis using the proposed analytical procedure ($n = 10$).

	V_{REF} (pg/g)	U (pg/g)	Average	RSD (%)	U_{method}	U ($k=2$)	U (%)	TEQ	U_{TEQ}
2,3,7,8-TCDD	169	12	197.45	11.9	30.2	60.3	30.5	197.45	30.15
1,2,3,7,8-PeCDD	670	40	746.20	12.6	109.6	219.2	29.4	373.10	54.81
1,2,3,4,7,8-HxCDD	950	110	827.83	14.6	138.2	276.4	33.4	82.78	13.82
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4800	400	4100.11	8.4	576.9	1153.8	28.1	410.01	57.69
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2840	170	2794.59	9.4	287.1	574.2	20.5	279.46	28.71
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	31000	4000	28848.20	10.8	3832.9	7665.9	26.6	288.48	38.33
OCDD	49000	6000	45386.40	16.8	8544.8	17089.7	37.7	45.39	8.54
2,3,7,8-TCDF	900	50	877.74	10.3	98.2	196.4	22.4	87.77	9.82
1,2,3,7,8-PeCDF	1710	120	1509.01	12.6	238.2	476.4	31.6	75.45	11.91
2,3,4,7,8-PeCDF	1850	110	1874.52	5.8	126.9	253.8	13.5	937.26	63.44
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2370	120	2471.14	13.2	346.9	693.9	28.1	247.11	34.69
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2640	140	2915.12	13.3	414.1	828.1	28.4	291.51	41.41
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2470	170	2510.58	9.3	259.0	518.1	20.6	251.06	25.90
1,2,3,7,8,9-HxCDF	340	50	361.77	14.3	59.7	119.4	33.0	36.18	5.97
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9000	1000	8298.96	14.3	1342.5	2685.0	32.4	82.99	13.43
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1600	200	1549.12	19.2	327.8	655.6	42.3	15.49	3.28
OCDF	4300	700	4683.00	16.9	902.6	1805.3	38.5	4.68	0.90
$U=$									133.71
								I-TEQ	$U_{\text{TEQ}} (k=2)$
								3706.18	267.42
									$U_{\text{TEQ}} (%)$
									7.22

 V_{REF} : Reference value; U : Uncertainty; RSD: relative standard deviation.

Table 3
Results of the low level PCB ash sample analysis using the proposed analytical procedure ($n = 10$).

	V_{REF} (pg/g)	U (pg/g)	Average	RSD (%)	U_{method}	U ($k = 2$)	U (%)	TEQ	U_{TEQ}
PCB 81	35	4	31.00	7.52	3.16	6.32	20.4	0.0031	0.0003
PCB 77	64	15	56.25	9.43	9.51	19.03	33.8	0.0056	0.0010
PCB 126	71	11	65.89	10.06	8.84	17.69	26.8	6.5891	0.8845
PCB 169	31	14	29.44	13.59	8.06	16.13	54.8	0.2944	0.0806
PCB 123	21	17	25.25	9.23	8.93	17.85	70.7	0.0025	0.0009
PCB 118	162	118	85.51	15.25	60.62	121.25	141.8	0.0086	0.0061
PCB 114	16	3	11.52	4.91	3.15	6.29	54.6	0.0058	0.0016
PCB 105	78	45	48.87	17.00	23.98	47.96	98.1	0.0049	0.0024
PCB 167	26	10	17.96	7.66	5.26	10.53	58.6	0.0002	0.0001
PCB 156	42	9	40.01	7.92	5.44	10.88	27.2	0.0200	0.0027
PCB 157	26	5	23.69	6.34	2.82	5.63	23.8	0.0118	0.0014
PCB 189	37	4	35.21	9.86	4.03	8.06	22.9	0.0035	0.0004
								$U =$	0.8882
			WHO-TEQ		$U_{WHO-TEQ}$ ($k = 2$)	$U_{WHO-TEQ}$ (%)			
			6.95		1.78	25.57			

V_{REF} : consensus value; U : uncertainty; RSD: relative standard deviation.

as described in the analytical section. A typical co-elution occurred on the DB-5ms column, which was not able to resolve the 2,3,4,7,8-PeCDF and 1,2,3,7,8,9-HxCDF congeners from interferences found in real samples related to the combustion process [14]. Generally, these co-elutions were resolved with the CP-SIL 88 column but in this case the 1,2,3,7,8,9-HxCDF concentration was relatively low (13 ± 2 pg/g) and limited reliable quantification using only this col-

umn. The analysis of CRM-615 using the methodology proposed here resulted in very good results in agreement with the certified range with satisfactory relative standard deviations (RSD), being lower than 12% in every case (Table 1).

Similarly, Table 2 shows the results of CRM-490, a fly ash with a concentration 10 times higher than CRM-615. This time, it was not necessary to use the DB-5 column as a third confirmatory

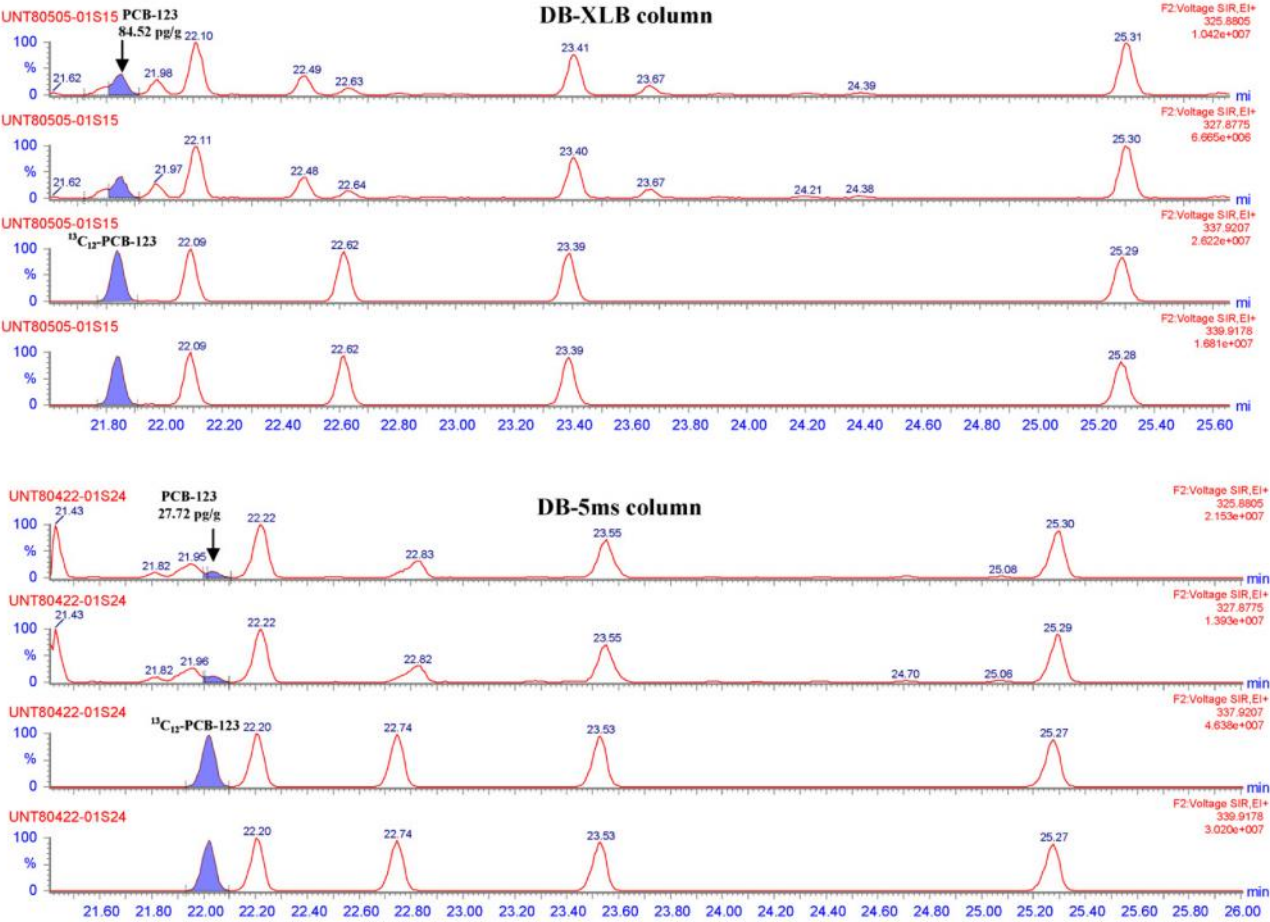


Fig. 1. Analysis of a fly ash samples in a DB-XLB column and in a DB-5ms column.

Table 4Results of the high level PCB ash sample analysis using the proposed analytical procedure ($n = 10$).

	V_{REF} (pg/g)	U (pg/g)	Average	RSD (%)	U_{method}	U ($k = 2$)	U (%)	TEQ	U_{TEQ}
PCB 81	810	156.8	793.33	14.54	144.17	288.34	36.35	0.08	0.01
PCB 77	4630	600.3	4429.29	15.08	762.32	1524.65	34.42	0.44	0.08
PCB 126	5100	1136.3	4948.27	10.92	802.54	1605.09	32.44	494.83	80.25
PCB 169	2100	422.1	1918.96	15.05	369.10	738.20	38.47	19.19	3.69
PCB 123	650	670.0	1178.26	14.52	379.12	758.24	64.35	0.12	0.04
PCB 118	1910	416.7	1580.44	16.34	339.45	678.90	42.96	0.16	0.03
PCB 114	470	81.7	405.95	14.80	74.55	149.11	36.73	0.20	0.04
PCB 105	1900	542.7	1765.20	15.03	386.54	773.07	43.80	0.18	0.04
PCB 167	1020	213.1	947.11	13.84	172.79	345.58	36.49	0.01	0.00
PCB 156	2480	447.5	2421.15	13.64	409.25	818.49	33.81	1.21	0.20
PCB 157	1240	250.6	1188.76	13.64	209.78	419.56	35.29	0.59	0.10
PCB 189	2070	505.2	2040.89	13.37	379.42	758.84	37.18	0.20	0.04
								$U =$	80.3
				WHO-TEQ	$U_{\text{WHO-TEQ}}$ ($k = 2$)	$U_{\text{WHO-TEQ}}$ (%)			
				517.13	160.68	31.07			

 V_{REF} : consensus value; U : uncertainty; RSD: relative standard deviation.

column because the amount of analytes present was sufficient to be quantified on the CP-SIL 88 column. A further advantage of working with higher concentrations is that much better RSD values were obtained for all congeners present in the fly ash samples, with RSDs below 8.2% for all PCDD/DF congeners.

After running the samples in the three different columns as described, the overall I-TEQ uncertainty decreased from 13.09% to 10.32% (CRM-615) and from 12.56% to 7.22% (CRM-490). In the latter case, the third column would not be necessary since no differences between the results from the CP-Sil 88 and DB-5ms columns were seen.

Nevertheless, in our opinion the use of a confirmatory column should be evaluated by the analyst and depending on the matrix used, it may be necessary due to possible interferences varying for different emission sources. However, the need for confirmatory GC analysis could be debated while it may not reduce the overall analytical process uncertainty significantly. The use of confirmation columns would be justified in the cases where the analyses result is close to the legal limit and the contribution of these congeners to the total TEQ is significant (i.e. >10%). For this reason a total PCDD/F uncertainty of 13% was implemented for this kind of samples, which corresponds to the worst scenario. Finally, this extra work would increase the time and the cost of the analysis and sometimes will not dramatically reduce the overall analytical process uncertainty.

The results for the dl-PCB low level fly ash are given in Table 3. Due to possible interferences which could not be resolved by chromatography or mass spectrometry, a number of dl-PCBs congeners showed higher uncertainty as expressed with the highest RSD values. For example PCB#123 shows a relatively large uncertainty (65%). This might be caused by the fact that the DB-XLB column failed to resolve PCB#123 from PCB#109 [15], which might be present in fly ashes samples at relatively large concentrations. The possible co-elution is partially resolved when using a DB-5ms column as is shown in Fig. 1. However, this column is not able to resolve PCB#105 and the PCB#127 which are both included as internal standards. The DB-XLB column is very well suited to resolve all of the 12 dl-PCBs internal standards as well as the three sampling standards (PCB#60, PCB#127 and PCB#159). For the determination of dl-PCBs in other solid matrices such soils, sludges, or sediments, the DB-5ms column could be used satisfactorily.

In addition, PCB#109 concentrations in the fly ashes analyzed during the method development stage, appeared to be higher than the PCB#123 concentration, leading to an overestimation. However, this overestimation of PCB#123 does not have a significant impact

on the overall WHO-TEQ of the samples, as this compound has a relatively low toxicity factor. Thus, an evaluation of PCB#123 contribution to the total WHO-TEQ, justifying the use of a confirmatory column, would only be necessary when this compound contributes more than 10% to the WHO-TEQ of the sample as specified in the new method. Both using a DB-5ms or a DB-17ms column could contribute to obtaining better results, as it partially resolves these two congeners [15].

dl-PCBs uncertainties were higher than those obtained for PCDD/Fs, with 25% uncertainty total WHO-TEQ for the low level fly ash and 31% total WHO-TEQ for the higher concentration fly ash. One of the main reasons for this is the very high uncertainty of some congeners, such as PCB#123, 118 and 105 (Tables 3 and 4), in the fly ash used as reference material as analyzed by the eight European reference laboratories in the CEN study. However, the precision of the analytical methodology was very good, with RSD values ranging from 6% to 17% for the two fly ashes.

A single sample uncertainty value for the total TEQ (PCDD/DF and dl-PCBs) could not be obtained since the dl-PCBs and dioxins statistics calculations were performed using different fly ash samples. Nevertheless, the higher dl-PCB uncertainty values had a very limited influence on total sample uncertainty since the contribution of these PCBs to total TEQ in stack emission samples from a municipal solid waste incinerator (MSWI) are normally less than 5% for fly ashes and incineration related samples [7,16].

3.1. Limits of detection and quantification

Table 5 shows the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) calculations for the analytical procedure. PCDD/F congener LODs and LOQs were very low, with values of around 0.001–0.005 ng for all congeners except the higher chlorinated PCDD/DFs, which reached 0.06 ng for OCDD. On the other hand, for PCB relatively high LOD and LOQ were calculated due to a number of PCBs found in the blank samples. PCBs are found in relatively high concentration in air, which together with high levels in other biological samples influence the blank values. Nevertheless, the LOD and LOQ were low enough in comparison with the high dl-PCB concentrations found in routine samples. Especially PCB#118 shows a relatively high LOD (0.243 ng) and LOQs (0.494 ng) this reflects the relatively high concentration of this compound in many samples including air. The calibration curve proposed in the new method 1948:4 has anticipated on this and PCB#118 is given at levels six times more concentrated than the other dl-PCBs congeners.

Table 5

Analytical procedure blank sample results.

Compounds	Average (pg)	SD	LOD	LOQ
2,3,7,8-TCDF	0.57	0.18	1.1	2.3
1,2,3,7,8-PeCDF	0.52	0.16	1.0	2.2
2,3,4,7,8-PeCDF	0.55	0.11	0.9	1.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.46	0.11	0.8	1.5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.42	0.09	0.7	1.3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.46	0.10	0.8	1.5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.54	0.12	0.9	1.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.95	0.37	2.0	4.6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.53	0.16	1.0	2.2
OCDF	2.22	0.80	4.6	10.2
2,3,7,8-TCDD	0.38	0.08	0.6	1.2
1,2,3,7,8-PeCDD	0.68	0.09	1.0	1.6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.49	0.11	0.8	1.6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.49	0.11	0.8	1.6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.47	0.11	0.8	1.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.18	1.30	6.1	15.2
OCDD	13.03	4.63	26.9	59.3
PCB-81	2.0	2.2	8.6	24.1
PCB-77	7.8	3.0	16.7	37.5
PCB-126	3.4	3.1	12.7	34.5
PCB-169	2.3	2.6	10.0	27.9
PCB-123	10.9	2.5	18.3	35.7
PCB-118	135.8	35.8	243.3	493.9
PCB-114	3.0	1.5	7.4	17.6
PCB-105	35.0	8.0	59.2	115.5
PCB-167	7.4	2.6	15.3	33.9
PCB-156	15.8	5.8	33.0	73.3
PCB-157	2.6	1.5	7.0	17.4
PCB-189	2.6	1.8	8.0	20.6

3.2. Application of the analytical procedure to routine samples

As a final validation step the analytical procedure was applied to routine samples. PCDD/Fs and PCBs were analyzed in two other fly ash samples used in the 12th Round International Intercalibration

Exercise 2007 (Table 6). Recovery rates were satisfactory in all cases, ranging from 78 to 102 in the hazardous waste incinerator (HWI) fly ash, and from 64 to 93 in municipal solid waste incinerator fly ash. The results for individual congeners, as well as the total WHO-TEQ of these samples, were compared with those obtained by the

Table 6

Application of the method to another two fly ash samples from the 12th Round International Intercalibration Exercise 2007.

	Hazardous waste incinerator fly ash					Municipal solid waste incinerator fly ash				
	Concentration (ng/g)	Recovery ¹³ C (%)	Average	RSD (%)	Z-Score	Concentration (ng/g)	Recovery ¹³ C (%)	Average (ng/g)	RSD (%)	Z-Score
2,3,7,8-TCDF	0.218	85	0.18	18	0.20	0.150	85	0.14	12	0.72
1,2,3,7,8-PeCDF	0.415	92	0.43	14	0.19	0.192	93	0.20	13	-0.20
2,3,4,7,8-PeCDF	0.770	91	0.71	11	0.82	0.193	90	0.18	16	0.42
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.979	80	1.03	46	0.15	0.210	81	0.22	23	0.27
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.277	79	1.12	7	2.18	0.215	82	0.20	12	0.84
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.323	78	1.99	22	0.81	0.199	78	0.16	19	1.73
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.083	84	0.09	18	0.01	0.016	84	0.02	57	-0.36
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6.675	85	6.26	14	-0.07	0.539	82	0.52	8	0.66
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.834	85	0.72	19	0.37	0.085	86	0.07	17	0.87
OCDF	4.996	n.p.	4.32	25	0.26	0.228	n.p.	0.20	13	0.94
2,3,7,8-TCDD	0.027	86	0.02	13	1.17	0.025	87	0.02	20	0.88
1,2,3,7,8-PeCDD	0.142	95	0.13	13	0.61	0.056	93	0.05	18	0.43
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.166	81	0.14	10	1.49	0.044	81	0.04	19	0.88
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.264	81	0.23	13	1.53	0.082	81	0.08	18	0.87
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.217	n.p.	0.18	30	0.64	0.061	n.p.	0.06	37	0.60
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.637	85	2.5	57	0.38	0.679	87	0.6	15	1.11
OCDD	8.758	81	7	25	0.90	1.588	83	2	23	-0.01
PCB#81	0.078	101	0.07	17	0.88	0.046	64	0.05	14	0.59
PCB#77	0.2	102	0.19	16	0.61	0.056	64	0.044	26	1.21
PCB#126	0.237	87	0.23	12	0.16	0.044	64	0.050	13	-0.66
PCB#169	0.117	91	0.11	18	0.24	0.020	80	0.024	23	-0.25
PCB#123	0.096	78	0.03	74	3.09	0.035	68	0.01	68	3.08
PCB#118	0.306	80	0.21	54	1.49	0.215	67	0.09	126	1.59
PCB#114	0.033	80	0.03	26	1.19	0.031	67	0.03	28	1.01
PCB#105	0.211	82	0.17	24	1.68	0.098	64	0.05	79	1.75
PCB#167	0.061	83	0.06	26	1.03	0.026	84	0.02	53	0.81
PCB#156	0.161	82	0.15	17	1.31	0.062	80	0.04	50	1.30
PCB#157	0.098	81	0.09	4	2.31	0.022	80	0.02	19	0.88
PCB#189	0.133	94	0.14	22	0.12	0.034	74	0.04	27	0.07

Expert Laboratories [16] during the above-mentioned exercise [17] (Table 6). Glancing at this table, it will immediately be observed that almost all Z-score values are in the ± 2 range. A more detailed examination of both the dl-PCBs and dioxins is separated below in order to facilitate evaluation of the results. In the case of PCDD/Fs, only the 1,2,3,6,7,8-HxCDF in the HWI fly ash sample presented better RSDs to the average found by the Expert Laboratories. This could be due to a minor interference which could not be resolved during chromatography. Again, PCB#123 in both fly ash samples and PCB#157 presented Z-score values higher than 2. PCB#123 behaved as expected and in a similar way as it had during method development, with values higher than the reference ones (Tables 3 and 4) due to the usage of other GC columns. The concentration of PCB #157 (0.098 ng/g) was very close to the average reported by the Expert Laboratories (0.09 ng/g), but the RSD of all labs was very low (4%) resulting in a high Z-score.

In addition, analytical recovery averages for PCDD/Fs and dl-PCBs corresponding to 25 samples from different industrial processes. Average recovery rates obtained for these samples were satisfactory and fulfill the requirements of the current EN-1948 standard. PCDD/F and dl-PCB analytical recoveries ranged between 75% and 52% and from 99% to 75%, respectively. Target compound concentrations ranged from 6 to 25 000 pg total I-TEQ for dioxins and from 2 to 15 000 pg total WHO-TEQ for dl-PCBs and as expected, very different profiles were obtained depending on the emission sources. Generally, low concentration samples were dominated by OCDD and HpCDD, whilst in samples with the highest concentrations; the PCDFs are often the most abundant congeners.

Likewise, the profile for dl-PCBs is dominated by PCB#118 no matter sample source, and the rest of congeners could be as concentrated as this compound in the high level samples or other dl-PCBs such as PCB#77, PCB#105 and PCB#156 alternate prominence conditioned on sample origin. The ability of this methodology to deal with very dissimilar samples confirms that the overall analytical procedure is robust enough to perform this kind of determinations.

4. Conclusions

The analytical procedure presented in this work proved to be appropriate for the simultaneous analysis of PCDD/Fs and dl-PCBs in emission and fly ash samples, providing Laboratories with an effective tool for implementing the impending upgraded EN-1948 European Standard.

Uncertainty values obtained during analytical methodology validation were 13% total I-TEQ for PCDD/Fs and 31% total WHO-TEQ in the case of dl-PCBs. GC separation of the dl-PCBs was found to be crucial to obtain reliable results for this class of compounds when using the new standard.

Acknowledgements

We would like to thank Mr. Jordi Sauló and Mr. Oscar Palacios for the excellent work carried out in the high resolution mass spectrometry stage.

References

- [1] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), United Nations Environment Programme, 22 May 2001 Geneva, <http://chm.pops.int/>.
- [2] R.E. Alcock, P.A. Behnisch, K.C. Jones, H. Hagenmaier, *Chemosphere* 37 (1998) 1457.
- [3] Regulation (EC) No 850/2004 of The European Parliament and of the Council on Persistent Organic Pollutants and Amending Directive 79/117/EEC, 29 April 2004.
- [4] EN-1948-1,2,3:2006. European Standard, Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs. European Committee for Standardization, Brussels (2006).
- [5] M. Van den Berg, L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld, B. Brunstrom, P. Cook, M. Feely, J.P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S.W. Kennedy, T. Kubiak, J.C. Larsen, F.X. van Leeuwen, A.K. Liem, C. Nolt, R.E. Peterson, L. Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D. Tillitt, M. Tysklind, M. Younes, F. Waern, T. Zacharewski, *Environ. Health Perspect.* 106 (1998) 775.
- [6] K. Breivik, V. Vestreng, O. Rozovskaya, J.M. Pacyna, *Environ. Sci. Policy* 9 (2006) 663.
- [7] E. Abad, K. Martínez, J. Caixach, J. Rivera, *Chemosphere* 63 (2006) 570.
- [8] E. Abad, J. Sauló, J. Caixach, J. Rivera, *J. Chromatogr. A* 893 (2000) 383.
- [9] Report Validation of Data of the Intercomparison Study CEN/TS 1948:4. B. van Bavel. CEN/TC 264/WG 1N 167. March 2007.
- [10] CRM 615. The Certification of the Contents (mass fractions) of Seven Polychlorodibenzo-*p*-Dioxins (D48, D54, D66, D67, D70, D73, D75) and Ten Polychlorodibenzofurans (F83, F94, F114, F114, F121, F124, F130, F131, F134, F135) in Low Level Fly Ash. European Commission, BCR Information Series. Reference Materials. Report EUR 20283 EN, 2002.
- [11] CRM 490. The Certification of the Contents (Mass Fractions) of Five Polychlorodibenzo-*p*-Dioxins (D48, D54, D66, D67, D70) and Ten Polychlorodibenzofurans (F83, F94, F114, F114, F121, F124, F130) in Fly Ash. Reference Materials. European Commission, BCR Information Series. Reference Materials. Report EUR 16888 EN, 1996.
- [12] J. Mocak, A.M. Bond, S. Mitchell, G. Scollary, *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 297.
- [13] EURACHEM/CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second edition, 2001.
- [14] E. Abad, J. Caixach, J. Rivera, *J. Chromatogr. A* 786 (1997) 125.
- [15] C. Shaogang, H. Chia-Swee, *Anal. Chem.* 76 (2004) 5486.
- [16] B. van Bavel, E. Abad, *Anal. Chem.* 80 (2008) 3956.
- [17] Final Report 12th Round of the International Intercomparison Study. B. van Bavel, December 2007.

2.3.3. Determinación de los límites de cuantificación (LOQs) utilizando muestras fortificadas.

Durante el proceso de validación de la metodología analítica se llevó a cabo la determinación de los LOQs mediante el análisis de blancos de procedimientos (Martínez y cols., 2009). Una de las limitaciones de esta forma de calcular los LOQs, radica en que los valores que se obtienen vienen determinados por el empleo de un algoritmo matemático para convertir el ruido del cromatograma en área y ésta a su vez en concentración. El tratamiento que realizan los programas de adquisición de datos sobre la señal que llega al detector, así como, el procesado informático que hacen los diferentes programas de cuantificación varía y pueden originar valores distintos.

Debido a esto se propuso comprobar de manera empírica cuánto se ajustaban los valores de LOQ obtenidos mediante blancos de procedimiento, a los que se obtendrían al analizar materiales fortificados a concentraciones similares a los LOQs. En las tablas 2.2 y 2.3 se muestran los resultados del análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en resina XAD-2 fortificadas con estos compuestos.

Los resultados obtenidos tras el primer análisis de las muestras fortificadas con dioxinas mostraron una desviación respecto de la concentración añadida que alcanzaba el 192% en el caso de la 2,3,7,8-TCDD. En la tabla 2.2 se puede observar que los pg totales teóricos en el vial después de la fortificación inicial eran inferiores (2,3,7,8-TCDD y 2,3,7,8-TCDF) o se encontraban al mismo nivel de concentración que el punto inferior de la recta (EN1948-CS1). Estos resultados dieron lugar a otros ensayos donde se duplicó la concentración de fortificación obteniéndose resultados mucho mejor con porcentajes de desviación entre el 98 y el 136%.

En el caso de los dl-PCBs, las desviaciones de las concentraciones determinadas respecto de las añadidas fueron satisfactorias para todos los congéneres, excepto para los congéneres cuyos LOQs calculado a través de blancos fueron superiores al resto (PCB-118, 105, 156 y 167).

Tabla 2.2. Resultados de la demostración experimental de los límites de cuantificación (LOQ) de la metodología analítica para PCDD/Fs.

	LOQ (blancos)		EN1948- CS1 (pg/μl)	Fortificación inicial		Resultado experimental pg totals	% Desviación	2da Fortificación		pg totals teóricos	Resultado experimental pg totals	% Desviación
	pg totales	pg/μl		pg totales teóricos	(pg/μl) teórica			pg totales	(pg/μl) vial			
2,3,7,8-TCDD	2,3	0,09	0,2	2,5	0,1	4,8	192	5	0,2	4,7	5,7	121
1,2,3,7,8-PeCDD	2,2	0,09	0,4	10	0,4	14,3	143	20	0,8	23,6	28,5	121
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,6	0,06	0,4	10	0,4	16,6	166	20	0,8	23,6	28,7	122
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,5	0,06	0,4	10	0,4	15,9	159	20	0,8	23,6	29,5	125
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,3	0,05	0,4	10	0,4	15,8	158	20	0,8	23,6	26,9	114
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,5	0,06	0,8	20	0,8	29,5	148	40	1,6	23,6	32,2	136
OCDD	1,7	0,07	0,8	50	2	82,7	165	100	4,0	47,2	62,7	133
2,3,7,8-TCDF	4,6	0,18	0,2	2,5	0,1	2,7	108	5	0,2	4,7	5,3	112
1,2,3,7,8-PeCDF	2,2	0,09	0,4	10	0,4	12,9	129	20	0,8	23,6	26,2	111
2,3,4,7,8-PeCDF	10,2	0,41	0,4	10	0,4	12,1	121	20	0,8	23,6	26,3	111
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2	0,05	0,4	10	0,4	15,4	154	20	0,8	23,6	26,3	112
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,6	0,06	0,4	10	0,4	15,2	152	20	0,8	23,6	28,9	123
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,6	0,06	0,4	10	0,4	15,3	153	20	0,8	23,6	26,0	110
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,6	0,06	0,4	10	0,4	14,0	140	20	0,8	23,6	25,8	110
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,6	0,06	0,8	20,0	0,8	26,7	134	40	1,6	23,6	31,0	131
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	15,2	0,61	0,8	20,0	0,8	19,3	97	40	1,6	23,6	23,1	98
OCDF	59,3	2,37	0,8	50,0	2,0	61,1	122	100	4,0	47,2	57,0	121
I-TEQ total	10			21			144	42		47	55	117
				0,0035 ng/m ³				0,007 ng/m ³				
				3,5 % del máx				7 % del máx				
				0.1 ng/m ³				0.1 ng/m ³				

Tabla 2.3. Resultados de la demostración experimental de los límites de cuantificación (LOQ) de la metodología analítica para PCBs.

	LOQ (blancos)		P48-W-CS1 (pg/μl)	Fortificación (pg/μl)		Resultado experimental	% DESVIACIÓN
	pg totals	pg/μl		pg totals teóricos	teórica	pg totals	
PCB 81	24	0,24	0,1	12,34	0,12	13,50	109
PCB 77	37	0,37	0,1	12,34	0,12	16,84	136
PCB 126	34	0,34	0,1	12,34	0,12	17,09	138
PCB 169	28	0,28	0,1	12,34	0,12	13,68	111
PCB 123	36	0,36	0,1	12,34	0,12	18,72	152
PCB 118	494	4,94	0,6	12,34	0,12	100,39	813
PCB 114	18	0,18	0,1	12,34	0,12	15,17	123
PCB 105	115	1,15	0,1	12,34	0,12	38,44	311
PCB 167	34	0,34	0,1	12,34	0,12	22,07	179
PCB 156	73	0,73	0,1	12,34	0,12	38,54	312
PCB 157	17	0,17	0,1	12,34	0,12	15,10	122
PCB 189	21	0,21	0,1	12,34	0,12	16,75	136
WHO-TEQ total	3,81			1,38		1,90	137

2.3.4. Participación en ejercicios interlaboratorios (2004-2008).

La participación en ejercicios interlaboratorios por parte de los laboratorios de análisis es de vital importancia para conocer y asegurar la calidad de los resultados analíticos que generan, así como para garantizar que los datos producidos por diferentes laboratorios, puedan ser comparados con total confianza. Asimismo, permiten disponer de una evaluación externa e independiente de la exactitud y la precisión de la metodología analítica utilizada. En el caso particular de los laboratorios acreditados, la participación anual en ejercicios interlaboratorios es un requisito establecido por las entidades de acreditación nacionales, así como por la Comisión Europea (ENAC, 2008; Directiva 2002/70/EC).

Los primeros ejercicios interlaboratorios fueron organizados a finales de los 80's y principios de los 90's abarcando diferentes matrices biológicas como pescado y leche (Fehringer y cols., 1989; Ramamoorthy y cols., 1993) y abióticas como cenizas volantes, gases de fuentes estacionarias, aceites de transformadores, sedimentos, etc. (Liem y cols., 1989; Davies y cols., 1990; O'Keefe y cols., 1989; van Bavel y cols., 1996, 1998). En la actualidad uno de los ejercicios interlaboratorios más reconocidos a nivel internacional, en lo que respecta a muestras ambientales, es el que organiza el Prof. Bert van Bavel de la Universidad de Örebro en Suecia. Nuestro laboratorio inició su participación en este tipo de ejercicios en el año 1997 y se ha convertido, con el tiempo, en uno de los laboratorios llamados expertos de los más de 200 que participan en la actualidad (van Bavel y Abad, 2008). En las tablas 2.4 a la 2.8 se presentan los resultados obtenidos como consecuencia de la participación en los ejercicios interlaboratorios organizados por el Prof. van Bavel en el período comprendido entre los años 2004 y 2008 (van Bavel, 2004; 2005; 2006; 2007; 2008). En ellas se puede apreciar la similitud en los valores de WHO-TEQ total de cada matriz con el valor de consenso del ejercicio interlaboratorio, que se tomó como la mediana de los resultados de todos los participantes después de eliminar los valores aberrantes.

Tabla 2.4. Resultados participación en el ejercicio interlaboratorio 2004 (pg WHO-TEF/g)

Compuesto	Cenizas		Fangos		Sedimentos		Extracto	Patrón
	A	B	A	C	B	D	C	M
2,3,7,8-TeCDD	12.3	5.35	1.73	0.18	55.7	0.65	0.01	0.98
1,2,3,7,8-PeCDD	46.0	20.4	7.32	0.47	5.78	0.12	0.06	2.47
1,2,3,4,7,8-HxCDD	49.3	29.1	9.90	0.45	7.24	0.12	0.08	2.34
1,2,3,6,7,8-HxCDD	86.4	80.7	47.0	0.94	20.7	0.22	0.12	2.35
1,2,3,7,8,9-HxCDD	52.8	49.2	22.1	0.69	11.7	0.21	0.13	2.46
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	771	1595	996	20.1	358	3.32	1.26	2.66
OCDD	2873	9474	9734	149	3906	33.7	2.26	5.45
2,3,7,8-TeCDF	90.0	15.4	12.0	2.19	44.8	2.98	0.02	1.08
1,2,3,7,8-PeCDF	190	36.6	6.34	1.13	46.5	1.94	0.06	2.65
2,3,4,7,8-PeCDF	274	50.8	10.4	1.94	40.3	1.79	0.08	2.57
1,2,3,4,7,8-HxCDF	398	99.8	17.2	1.71	210	4.03	0.14	2.49
1,2,3,6,7,8-HxCDF	410	138	14.4	1.31	75.1	1.27	0.16	2.51
1,2,3,7,8,9-HxCDF	69.0	13.3	2.70	0.44	7.32	0.79	0.02	2.53
2,3,4,6,7,8-HxCDF	613	353	20.4	1.57	54.4	0.65	0.30	2.60
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2399	1475	326.5	7.07	842	6.83	0.86	2.49
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	241	283	17.6	0.68	102	1.53	0.17	2.60
OCDF	1140	2348	420	10.93	4542	17.8	0.67	4.88
PCB #77	95.5	43.6	793	18.5	4926	82.9	0.09	21.3
PCB #126	108	14.9	101	11.0	201	9.36	0.04	4.64
PCB #169	57.5	12.8	12.4	1.87	21.6	1.48	0.03	4.20
PCB #81	56.1	7.01	13.4	0.91	147	2.99	0.02	4.41
PCB #105	73.1	119	5106	266	13039	146	30.3	10.2
PCB #114	19.5	19.4	425	20.0	1111	12.0	5.50	10.4
PCB #118	167	376	11250	792	30059	745	58.6	9.88
PCB #123	16.8	22.2	2115	155	1480	178	4.05	10.6
PCB #156	76.8	90.1	6030	389	7489	442	23.0	10.1
PCB #157	44.1	27.1	1077	58.7	1328	37.2	5.93	10.2
PCB #167	38.9	50.5	2581	175	3314	207	8.14	9.98
PCB #189	63.8	34.7	1057	88.9	1341	100	8.68	8.60
TEQ Total	423	167	59.7	4.2	171	4.2	0.3	7.3
TEQ (interlaboratorio)*	450	160	61	4.6	180.0	4.7	0.234	7.17

* Mediana del valor de WHO-TEQ de los laboratorios que participaron en el ejercicio después de eliminar los valores aberrantes

Tabla 2.5. Resultados participación en el ejercicio interlaboratorio 2005 (pg WHO-TEF/g)

Compuesto	Ceniza			Sedimento				Patrón
	A	B	C	A	B	C	D	
2,3,7,8-TeCDD	4.74	9.50	61.5	2.56	7.05	54.8	6.52	17.5
1,2,3,7,8-PeCDD	22.6	16.0	613	0.48	1.36	6.68	13.2	91.4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	30.5	13.4	1147	1.10	1.32	7.73	10.6	92.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	59.7	22.7	4672	1.93	3.03	22.9	11.8	94.9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	36.3	14.2	2428	1.53	2.1	12.1	7.87	92.8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	449	151	60296	27.5	40.7	354	103	96.8
OCDD	1333	307	16423 3	167	417	3684	610	182
2,3,7,8-TeCDF	49.8	70.2	242	3.219	9.13	44.8	19884	18.4
1,2,3,7,8-PeCDF	88.6	71.9	706	1.231	12.0	51.0	10361	89.7
2,3,4,7,8-PeCDF	106	55.0	1130	6.183	8.20	40.5	9416	89.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	156	62.8	2368	6.027	52.6	196	9824	98.2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	169	64.6	3063	2.436	19.0	75.6	2390	91.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	14.4	6.55	415	0.323	7.95	34.6	394	99.4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	185	37.6	3541	1.988	7.91	40.8	922	90.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	862	159	16694	17.995	161	779	2141	90.4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	71.2	17.7	2970	1.642	21.1	102	891	98.8
OCDF	467	84.4	12046	23.172	722	3876	4847	181
PCB #77	79.7	40.8	433	55.6	552	5770	204	17.1
PCB #126	75.9	20.2	1050	3.22	16.9	182	38.3	18.5
PCB #169	32.9	9.78	1056	0.51	3.37	22.4	15.0	15.2
PCB #81	35.1	14.2	722	1.72	7.11	139	139	19.2
PCB #105	146	93.3	625	174	913	19123	1119	26.9
PCB #114	19.9	11.8	803	6.54	50.9	826	1550	25.6
PCB #118	315	241	1230	589	4711	39771	3082	24.7
PCB #123	73.2	7.88	892	18.0	112	2442	141	27.0
PCB #156	59.3	33.4	770	139	837	8053	831	21.6
PCB #157	28.7	12.1	494	22.7	121	1484	132	20.3
PCB #167	29.7	17.8	347	61.6	367	4112	443	20.5
PCB #189	33.2	12.5	1041	25.9	135	1129	151	21.8
TEQ Total	177	91.3	3997	9.0	28.6	171	8628	231
TEQ Interlaboratorio*	200	100	2940	10.0	30.0	186	8700	254

* Mediana del valor de WHO-TEQ de los laboratorios que participaron en el ejercicio después de eliminar los valores aberrantes

Tabla 2.6. Resultados participación en el ejercicio interlaboratorio 2006 (pg WHO-TEF/g)

	Ceniza			Fango	Sedimento			Patrón
	A	B	C	C	A	B	D	
2,3,7,8-TeCDD	6.79	6.98	19.0	1.64	7.53	11.5	57.5	14.0
1,2,3,7,8-PeCDD	22.2	28.6	36.8	6.37	1.20	1.55	6.06	26.2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	26.5	31.3	33.2	8.52	2.05	1.84	6.78	26.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	81.1	54.3	75.7	46.4	4.56	3.57	21.2	26.3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	50.5	44.0	46.2	19.8	3.60	2.49	11.9	28.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1556	595	624	907	63.5	50.2	308	61.3
OCDD	9182	2577	1445	7893	664	512	3008	65.5
2,3,7,8-TeCDF	12.9	74.2	121	11.2	11.5	13.9	48.0	14.9
1,2,3,7,8-PeCDF	37.1	153	138	6.08	8.75	17.0	50.6	31.1
2,3,4,7,8-PeCDF	51.6	212	145	10.7	9.71	12.4	43.2	28.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	95.7	322	135	17.0	37.3	77.9	217	29.8
1,2,3,6,7,8-HxCDF	148	419	155	14.5	13.4	25.6	63.1	30.3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	20.0	36.5	14.1	0.92	0.58	1.45	4.94	28.8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	351	719	167	14.7	9.71	14.9	54.4	28.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1339	2332	483	313	92.5	203	791	60.1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	331	715	65.2	17.3	13.3	28.6	103	65.9
OCDF	2528	4758	187	567	467	809	3693	62.2
PCB #77	14.5	59.7	88.0	697	623	680	5841	39.3
PCB #126	9.64	79.5	118	93.2	25.8	22.1	181	42.8
PCB #169	8.11	42.5	63.7	11.6	4.35	4.45	21.9	42.2
PCB #81	3.57	32.6	93.3	11.3	8.62	9.34	134	38.2
PCB #105	58.6	94.0	34425	21.3	383	1383	15908	36.9
PCB #114	8.27	25.3	2190	6.48	58.2	107	714	36.9
PCB #118	166	181	74093	43.7	5370	7474	39255	37.1
PCB #123	6.25	16.0	24980	3.24	90.9	193	1356	38.6
PCB #156	25.8	68.1	35851	13.7	684	935	7304	34.7
PCB #157	7.23	42.6	6629	7.54	127	154	1144	36.0
PCB #167	12.3	26.8	15710	5.57	372	455	3442	37.7
PCB #189	16.2	62.8	143126	12.7	142	188	1349	37.5
TEQ Total	170	365	287	49.7	27.8	41.0	173	84.1
TEQ Interlaboratorio*	150	340	200	61.0	27.0	38.0	181	87.0

* Mediana del valor de WHO-TEQ de los laboratorios que participaron en el ejercicio después de eliminar los valores aberrantes

Tabla 2.7. Resultados participación en el ejercicio interlaboratorio 2007 (pg WHO-TEF/g).

	Ceniza			Fango	Sedimento			Patrón
	A	B	C	D	A	B	C	
2,3,7,8-TeCDD	68.1	28.4	25.1	0.17	0.73	7.53	4.84	3.96
1,2,3,7,8-PeCDD	591	140	57.0	0.51	2.16	1.06	6.07	7.69
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1098	167	46.3	0.40	3.20	0.92	6.03	7.98
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5520	275	85.3	0.88	6.58	2.33	9.91	7.87
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3228	215	62.2	0.71	4.40	1.46	6.09	8.36
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	72540	2746	693	18.5	88.9	31.7	97.6	16.7
OCDD	180822	8972	1517	125	534	322	550	16.8
2,3,7,8-TeCDF	234	255	153	2.35	55.5	8.82	22828	4.14
1,2,3,7,8-PeCDF	628	428	194	1.18	49.7	12.2	9980	8.51
2,3,4,7,8-PeCDF	1210	787	194	1.91	38.9	8.62	10260	8.16
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2169	980	216	1.68	123	51.3	8715	8.31
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2754	1281	215	1.45	52.1	17.3	1896	8.47
1,2,3,7,8,9-HxCDF	294	91	16.4	0.39	7.73	1.42	1860	8.18
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3874	2343	202	1.58	33.4	10.9	1066	8.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	15486	6567	546	8.09	437	135	1815	16.1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2759	841	88.3	0.67	81.0	20.0	767	16.1
OCDF	11703	4965	230	9.04	1182	671	5135	16.9
PCB #77	408	209	54.5	11.03	293	558	115	12.3
PCB #126	974	244	45.0	8.52	25.3	15.9	31.2	12.1
PCB #169	969	121	20.5	2.01	5.02	6.36	10.6	11.6
PCB #81	732	82.9	47.8	0.63	8.80	7.76	175	12.1
PCB #105	325	225	96.9	145	2101	1008	831	11.9
PCB #114	514	35.7	32.1	4.57	92.4	46.0	566	12.4
PCB #118	407	341	225	427	6014	5107	2301	72.6
PCB #123	208	96.8	35.7	31.4	530	739	237	12.3
PCB #156	590	172	62.6	311	1206	769	626	12.3
PCB #157	413	102	21.7	45.6	219	123	95.0	12.0
PCB #167	241	67.2	26.2	152	521	362	295	12.1
PCB #189	1030	139	33.2	73.3	189	135	109	11.6
TEQ Total	4248	1272	307	4.04	63.9	27.8	9310	24.1
TEQ Interlaboratorio*	3220	1100	273	5.0	64.0	30.0	9070	22.9

* Mediana del valor de WHO-TEQ de los laboratorios que participaron en el ejercicio después de eliminar los valores aberrantes

Tabla 2.8 Resultados participación en el ejercicio interlaboratorio 2008 (pg WHO-TEF/g).

	Ceniza			Fango	Sedimento			Patrón
	A	B	C	D	A	B	C	
2,3,7,8-TeCDD	8.57	23.2	8.20	0.83	9.05	9.05	10.8	65.0
1,2,3,7,8-PeCDD	26.4	105	29.9	0.12	2.55	1.46	31.9	98.3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	27.9	115	32.5	0.16	2.78	1.33	54.8	97.4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	82.2	182	84.2	0.26	6.01	3.17	63.1	96.3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	51.5	104	56.5	0.24	4.29	1.98	50.0	150
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1550	1514	1673	3.89	78.0	44.9	815	95.0
OCDD	8425	4588	9067	106	779	486	3444	194
2,3,7,8-TeCDF	14.2	147	16.1	7.02	14.1	11.7	194	19.9
1,2,3,7,8-PeCDF	41.8	319	40.9	3.80	15.2	14.6	383	144
2,3,4,7,8-PeCDF	59.4	616	64.9	4.45	20.3	11.0	282	98.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	709	106	6.64	47.7	62.2	1848	98.3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	154	908	150	2.24	24.9	20.5	910	97.0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	24	111	16.3	1.49	2.84	2.38	169	95.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	375	1738	367	1.48	19.3	13.1	621	95.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1371	4556	1326	15.0	150	170	7059	95.6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	369	608	359	3.84	27.8	26.5	1762	149
OCDF	3394	3349	3127	43.2	776	886	21622	202
PCB #77	34.8	176	24.4	79.7	776	694	2193	39.3
PCB #126	13.4	206	14.0	10.1	28.1	23.1	222	38.5
PCB #169	10.3	99.9	12.8	1.37	5.53	4.2	95.6	40.0
PCB #81	5.8	67.6	9.1	3.25	9.43	8.9	66.8	139
PCB #105	92.4	180	53.3	131	1246	1120	6848	38.2
PCB #114	11.4	29.6	11.8	7.63	65.9	68.3	373	137
PCB #118	270	224	143	591	6273	6066	19061	39.6
PCB #123	10.3	27.7	19.8	17.1	172	123	453	40.4
PCB #156	46.9	134	40.0	413	905	933	2485	39.4
PCB #157	10.0	85.5	12.4	37.2	165	158	595	43.0
PCB #167	18.2	52.1	21.4	204	471	472	1273	135
PCB #189	19.3	125	20.4	97.1	189.9	188	726	142
TEQ Total	185	942	192	6.9	41.7	34.7	720	302
TEQ Interlaboratorio*	170	1030	170	5.2	43.0	38.0	760	312

* Mediana del valor de WHO-TEQ de los laboratorios que participaron en el ejercicio después de eliminar los valores aberrantes

2.4. Discusión de resultados

La modificación en la etapa de fraccionamiento del extracto realizada en la metodología utilizada con anterioridad en nuestro laboratorio (Abad y cols., 2000), permitió adaptarse a los requisitos de la Norma Europea EN-1948, así como optimizar el tiempo de análisis debido a que se eliminó la necesidad de realizar un tercer análisis instrumental para analizar los PCBs coplanares. En este punto cabe señalar que la calidad del extracto de PCBs es superior a la que se obtenía con el esquema de fraccionamiento anterior, en el cual la fracción que contenía los PCBs mono-*orto* no era apta para su análisis por GC/HRMS debido a la gran cantidad de interferencias que contenía.

La validación y el cálculo de la incertidumbre de la metodología analítica utilizada en el análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en las diferentes matrices, de las cuales se presentan resultados en esta tesis, se llevó a cabo de manera separada, en lo que respecta a ambas familias de compuestos. En primer lugar, se abordó la parte de PCDD/Fs y seguidamente se realizó la parte correspondiente a los PCBs. Esto obedece a que la norma EN1948 fue desarrollada inicialmente para PCDD/Fs (EN1948, 1996) y 10 años después se comenzó a trabajar en su ampliación con el objetivo de incluir los dl-PCBs. Como resultado se adicionó una cuarta parte a esta norma, la cual está dedicada exclusivamente al análisis de estos compuestos (EN1948:4, 2010).

En este sentido, la colaboración de nuestro laboratorio con el Comité Europeo de Normalización (CEN) para la validación de la metodología analítica de los dl-PCBs, nos permitió disponer de los primeros estándares sintetizados *ad hoc*, para llevar a cabo el análisis de los dl-PCBs, en muestras provenientes de emisiones de fuentes estacionarias, mediante el método de dilución isotópica. Como consecuencia, nuestro laboratorio adaptó la metodología que se venía realizando hasta la fecha, mediante la cual los PCBs coplanares se encontraban en la fracción de las dioxinas y furanos y los PCBs mono-*orto* en una fracción diferente (Abad y cols., 2000). El cambio en la etapa de fraccionamiento que se lleva a cabo sobre la columna de alúmina, estaba dirigido a analizar de forma conjunta los PCBs tipo dioxinas mediante una sola inyección, así

como comprobar que los nuevos compuestos que se proponían para controlar las etapas de muestreo (PCB-60, 127 y 159) se comportaban satisfactoriamente en nuestro esquema analítico.

2.4.1. Procedimiento utilizado para llevar a cabo la validación de la metodología analítica.

El esquema de validación planteado se basó en el análisis de 10 réplicas de cada uno de los CRMs en condiciones de reproducibilidad, así como en el análisis de blancos del proceso analítico para determinar los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ). En la tabla 5 del artículo indicado en el apartado 2.3.2 se pueden observar los resultados del análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en blancos de procedimiento realizados paralelamente a los materiales de referencia utilizados en la validación de la metodología analítica, respectivamente.

Los resultados del análisis de blancos para ambas familias de compuestos fueron inferiores a 10 pg I-TEQ totales, lo cual, asumiendo un volumen de captación de 10 Nm³, se correspondería con una concentración de 1 pg I-TEQ/Nm³. Como consecuencia, los valores de blancos obtenidos se consideran aceptables ya que se son del orden del 1% del límite de emisión establecido (100 pg/Nm³); la norma EN1948-1:2006 sitúa el criterio de aceptación de blancos en el 10% del límite de emisión.

En este tipo de muestras los perfiles de PCDD/Fs se caracterizan por una mayor concentración de los congéneres hepta- y octaclorados y en el caso de los dl-PCBs por el predominio del PCB-118 y en menor medidas de los PCB-105 y 156. Sin embargo, los coeficientes de variación (CV) fueron superiores al 22%, valor establecido por Thompson (2000) como referencia para evaluar el comportamiento de un método analítico, cuando se trabaja a concentraciones tan bajas como las que se determinaron durante la validación de la metodología analítica. Los altos valores de CV obtenidos en el análisis de blancos fueron consecuencia de que en la gran mayoría de los casos las cantidades determinadas se corresponden con los límites de detección. Este hecho introdujo elementos de variabilidad adicionales, ya que estos límites están estrechamente vinculados a las condiciones de sensibilidad del sistema GC-HRMS, las

cuales varían en el tiempo dependiendo de las condiciones en la que se encuentre el instrumento o lo que es lo mismo del ruido químico y del ruido electrónico asociado a cada instrumento. El primero de ellos está estrechamente ligado a la longevidad de la columna y el liner, el grado de limpieza y la calidad del vacío en la fuente de ionización y la calidad del extracto. Además, el ruido electrónico, inherente a cada instrumento, depende de las características del mismo y de su configuración.

Por otra parte, los resultados obtenidos de los ensayos dirigidos a determinar empíricamente los LOQs de la metodología analítica, confirmaron que la forma de calcular los límites de cuantificación de la metodología analítica mediante blancos no se corresponde con la determinación experimental de estos límites ya que proporciona valores inferiores. Así mismo, las concentraciones determinadas en los análisis realizados, mostraron desviaciones de hasta el 192% con respecto de las concentraciones teóricas añadidas (tabla 2.2). Esto no es especialmente grave si se considera que se está trabajando con concentraciones de aproximadamente 1 pg o inferiores. Asimismo, como se puede apreciar en esta tabla, las concentraciones en el vial de cada uno de los congéneres correspondientes a los LOQs se encuentran por debajo de las respectivas concentraciones del punto más bajo de la recta de calibración, por lo que al no disponer de puntos de concentración inferiores no se puede garantizar la linealidad en esa zona.

Como consecuencia se decidió aumentar la concentración de los compuestos de interés en el material fortificado para intentar disminuir los valores de desviación. Las desviaciones obtenidas en los experimentos con concentraciones superiores, fueron de entre el 98 y el 136% para los congéneres individuales y del 117% para el I-TEQ global. En el caso de los PCBs, a diferencia de las dioxinas, las grandes desviaciones observadas para algunos de los congéneres (PCB-118, 105 y 156) son consecuencia de sus niveles en los blancos de laboratorio, que son considerablemente superiores al resto y a que la incertidumbre global del análisis de dl-PCBs es superior a la del análisis de PCDD/Fs tal (tabla 2.3). No obstante la desviación del valor de WHO-TEQ global respecto del valor teórico fue del 137%.

Los resultados de estos ensayos indican que el método más realista para determinar los LOQ consiste en preparar materiales fortificados a concentraciones cercanas al punto de concentración inferior de la recta de calibrado y comprobar que la cuantificación se realiza cumpliendo con los requisitos establecidos en las normas o métodos de referencia (EN-1948, EPA1613) en cuanto los valores de S/N y así como de recuperación de los compuestos añadidos al material a analizar. No obstante, ambos métodos adolecen de no tener en cuenta el efecto matriz presente en las muestras, ya que tanto en uno como el otro se utilizan adsorbentes limpios tipo XAD-2 o PUFs para realizar los análisis.

La validación de la metodología analítica de PCDD/Fs y el cálculo de la incertidumbre asociada a la medida, se realizó mediante el análisis, en condiciones de reproducibilidad, de los CRM-490 y 615, cuyos resultados se pueden observar en las tablas 1 y 2 del artículo científico presentado en el apartado 2.3.2. En ambos casos los extractos fueron inyectados en 3 columnas diferentes (DB5-ms, DB5 y CPSIL-88) debido a la incapacidad de separar los 17 congéneres 2,3,7,8- clorosustituídos con una única columna comercial. En primer lugar, cabe destacar los excelentes valores de CV obtenidos para cada uno de los congéneres, incluso desde la columna DB-5ms, en la cual algunos congéneres presentan coeluciones. Asimismo, se puede observar como se van resolviendo las coeluciones al inyectar los extractos en las columnas CP-SIL 88 y DB-5 y por ende el descenso de la incertidumbre del I-TEQ global del procedimiento analítico, la cual pasa de un 13 a un 10% para el CRM-615 y hasta un 7% para el CRM-490, tras el análisis de los extractos por las 3 columnas utilizadas (tablas 2.10 y 2.11). No obstante, se decidió situarnos en el peor de los escenarios y adoptar el 13% como valor de incertidumbre global del análisis de PCDD/Fs del laboratorio lo cual desde el punto de vista práctico, nos exime de inyectar todos los extractos de las muestras por 3 columnas, lo cual resulta impracticable de manera rutinaria.

Por otra parte, en las tablas 3 y 4 del artículo científico, se pueden observar los resultados de las cenizas utilizadas como materiales de referencias para llevar a cabo la validación de la metodología analítica de PCBs y el posterior cálculo de la incertidumbre. A diferencia del procedimiento utilizado para las PCDD/Fs, se decidió

Tabla 2.10. Variación de la incertidumbre del análisis del CRM-615 después de ser analizado por columnas confirmatorias.

	V _{REF}	I	Columna DB5-ms		Columna DB5-ms + CP-Sil		Columna DB5-ms + CP-Sil + DB5	
	pg/g	pg/g	MEDIA (n=11)	I (% I-TEQ)	MEDIA (n=11)	I (% I-TEQ)	MEDIA (n=11)	I (% I-TEQ)
2,3,4,7,8-PeCDF	125	20	154,6		123,8		123,8	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	130	15	163,4	13,1	143,5	10,3	143,5	10,3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	13,3	2	46,2		45,4		16,8	

V_{REF}: Valor de referencia del CRM

I: Incertidumbre del análisis

Tabla 2.11. Variación de la incertidumbre del análisis del CRM-490 después de ser analizado por columnas confirmatorias.

	V _{REF}	I	Columna DB5-ms		Columna DB5-ms + CP-Sil		Columna DB5-ms + CP-Sil + DB5	
	pg/g	pg/g	MEDIA (n=11)	I (% I-TEQ)	MEDIA (n=11)	I (% I-TEQ)	MEDIA (n=11)	I (% I-TEQ)
2,3,4,7,8-PeCDF	1850	110	2398		1875		1875	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2470	170	2998	12,6	2511	7,2	2511	7,2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	340	50	1026		512		362	

V_{REF}: Valor de referencia del CRM

I: Incertidumbre del análisis

analizar los extractos por una sola columna (DB-XLB, 60m, 0.25mm, 0.25 μ m), debido a la escasa influencia de los posibles congéneres coeluidos a la toxicidad total de la muestra, así como de los dl-PCBs en su conjunto al valor de WHO-TEQ global de la muestra, si se compara con la aportación de las PCDD/Fs. Un ejemplo de las posibles coeluciones que puedes tener lugar en esta columna se muestra en la figura 1 del artículo científico incluido en este capítulo, en la que el PCB-123 está interferido por el PCB-109 (Shaogang y Chia-Swee, 2004).

Los valores de CV (%) obtenidos para ambas cenizas son, al igual que en caso de las dioxinas y furanos, satisfactorios puesto que son inferiores al 22%. En este sentido, cabe señalar que la ceniza de alto contenido presenta los mayores CV, los cuales pueden ser atribuidos a la existencia de compuestos interferentes en concentraciones mayores a las que pudieran encontrarse en la de bajo contenido. Los valores de incertidumbre determinados para los dl-PCBs fueron sensiblemente superiores a los de las PCDD/Fs. En este caso se obtuvo un 25% del WHO-TEQ para la ceniza de bajo contenido y un 31% para la de alto contenido, lo cual está estrechamente relacionado al hecho de no usar un CRM propiamente dicho. No obstante, ante la no disponibilidad de cenizas certificadas para dl-PCBs se decidió utilizar estas dos cenizas para validar la metodología analítica, en lugar de preparar un material fortificado de referencia en el laboratorio, que aunque hubiera facilitado el análisis de las muestras, no hubiera reflejado, en modo alguno, la complejidad de analizar muestras reales. En este sentido creemos que la propia incertidumbre de algunos congéneres (PCB-123, 118 y 105) en el material de referencia tiene una influencia relevante en el valor de incertidumbre calculado al realizar la validación de la metodología.

No obstante, los valores de incertidumbre expandida ($k=2$; intervalos de confianza del 95%) determinados en nuestro laboratorio (10-13% para PCDD/Fs y 25-31% para dl-PCBs) son similares a los encontrados por Eppe y de Pauw, en 2009, quienes calcularon la incertidumbre a partir de datos obtenidos durante el control de calidad interno en el laboratorio de dioxinas. Estos autores encontraron valores de incertidumbre de entre 15 y 19% en estudios en los que no se utilizaban CRMs, sensiblemente superiores (15-24%) en el caso de utilizar materiales certificados (Eppe,

2007). Asimismo, ante la escasa información relacionada con el cálculo de incertidumbre del análisis de estas familias de compuestos, se pueden tomar como referencia los valores de incertidumbre del análisis de residuos de plaguicidas, ya que su determinación analítica presenta un grado de complejidad similar a los contaminantes objeto de esta Tesis, debido a que se encuentran a concentraciones bajas y en presencia de un elevado número de interferencias procedentes de la matriz. En este sentido, las Directrices sobre la Estimación de la Incertidumbre de los Resultados (CAC/GL 59, 2006) presenta valores de incertidumbres típicas esperadas del 16-53% para las concentraciones de plaguicidas de 1 µg/kg a 1 mg/kg de muestra.

2.4.2. Participación en ejercicios interlaboratorios (2004 - 2008).

La participación en los ejercicios interlaboratorios organizados por el profesor Bert van Bavel (Universidad de Örebro, Suecia) forma parte del programa de calidad que tiene establecido el Laboratorio de Dioxinas dentro del ámbito de la acreditación. Los resultados obtenidos en cada uno de ellos permiten corroborar el correcto funcionamiento de las diferentes metodologías analíticas acreditadas.

En esta tesis hacemos referencia al período comprendido entre los años 2004 y 2008, en el cual los participantes recibieron, para cada ejercicio, 8 muestras entre cenizas volantes, sedimentos, fangos de depuradoras y patrones (tablas 2.4 a la 2.8). Como se puede apreciar en las figuras 2.3 y 2.4, la evaluación de los resultados obtenidos por nuestro laboratorio en estos ejercicios interlaboratorios se llevó a cabo atendiendo al valor Z-score de cada una de las muestras analizadas. Este parámetro es comúnmente usado para estos fines (Becher y cols., 2004; van Bavel y Abad, 2008), aunque algunos autores discrepan del uso de z-Scores para evaluar los ejercicios interlaboratorios, porque no tiene en cuenta la incertidumbre asociada al valor proporcionado por el laboratorio participante, el cual es un requisito de la norma ISO 17025 (Heydorn, 2008). No obstante, el uso de los Z-scores como parámetro para evaluar los ejercicios interlaboratorios, de los cuales se presentan resultados en este capítulo, es una aproximación adecuada, puesto que no todos los laboratorios participantes están acreditados o disponen de los valores de incertidumbres asociados a sus determinaciones.

En este sentido van Bavel y Abad (2008) establecieron los criterios siguientes para evaluar el comportamiento de los laboratorios que participan en los ejercicios de intercomparación:

- Los resultados pueden ser considerados satisfactorios cuando el 95% de los z-Scores deben encontrarse en el intervalo comprendido $-2 < z\text{-Scores} < 2$.
- $|z\text{-Scores}| = 2-3$ son discutibles pero pueden ocurrir con una probabilidad del 5%
- Por último z-Scores superiores a 3 son inaceptables por lo que se tienen que investigar las causas que los originaron y tomar medidas en consecuencia.

Siguiendo los criterios expuestos anteriormente, los resultados que se observan en la figura 2.3 se pueden calificar de satisfactorios ya que en ningún caso sobrepasan el valor $|z\text{-Scores}| = 2$. En este punto cabe señalar que solo 4 muestras de las 40 que se analizaron sobrepasaron el valor $z\text{-Score} = 1$, correspondientes a 3 resultados de PCDD/Fs (1 fango de depuradora y 2 cenizas) y a una ceniza en el caso de los dl-PCBs. La complejidad y variabilidad de este tipo de matrices que obliga a incluir, en ambos casos, etapas adicionales de digestión ácida (ya sea directa o en columna), puede ser una de las causas de estos z-Scores ligeramente más altos que los obtenidos en las demás muestras. Otro de los factores que pudieron influir en estos valores, fue el hecho de que las muestras se analizaron con una sola columna al igual que las muestras que se analizan de manera rutinaria en nuestro laboratorio. En este sentido, la importancia del uso de columnas alternativas o confirmatorias para resolver las coeluciones que pueden tener lugar en las diferentes muestras, quedó demostrada en el artículo científico presentado en este capítulo y de forma más detallada en las tablas 2.15 y 2.16. Desde nuestro punto de vista, este factor está estrechamente vinculado al hecho de que las cenizas, en general, presentan valores superiores al TEQ de consenso de los ejercicios interlaboratorios, al contrario de lo que sucede con las otras matrices. A diferencia de éstas, un cromatograma de una muestra de ceniza presenta la mayoría de los isómeros para cada uno de los grados de cloración, lo que puede redundar en coeluciones difíciles de resolver con una sola columna.

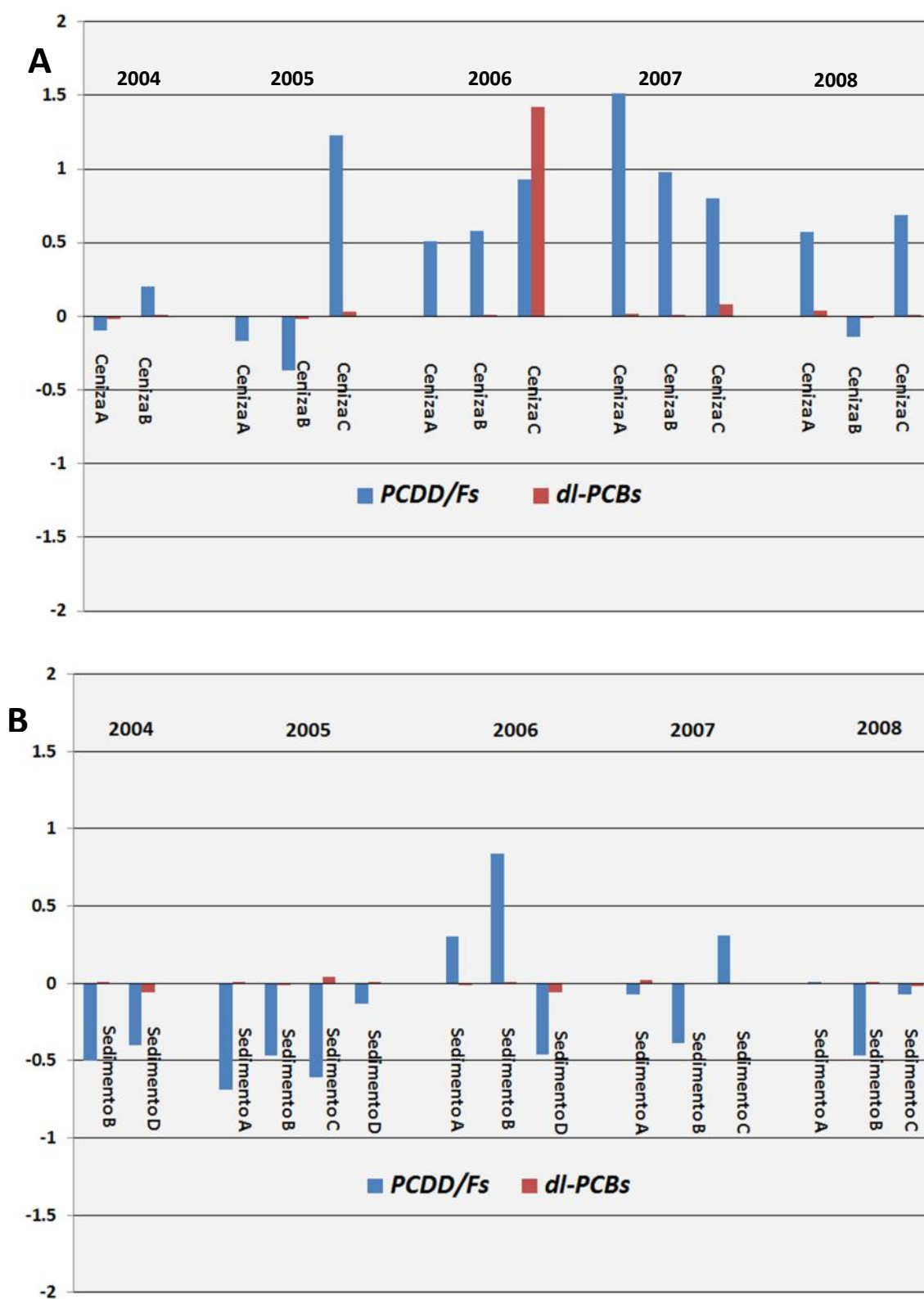


Figura 2.3. Z-scores obtenidos como resultado de la participación en ejercicios interlaboratorios para el análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en (A) cenizas y (B) sedimentos entre los años 2004 y 2008.

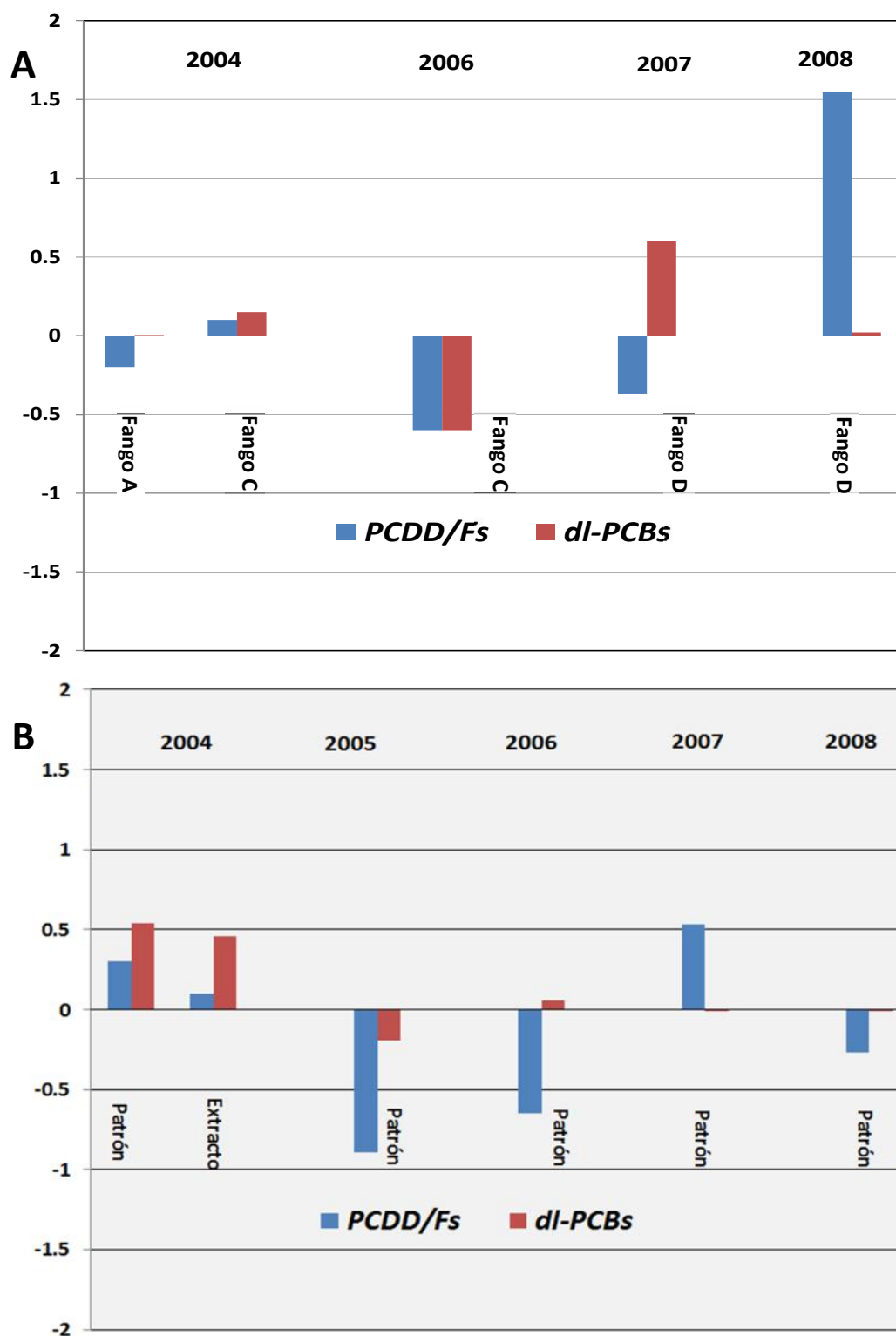


Figura 2.4. Z-scores obtenidos como resultado de la participación en ejercicios interlaboratorios para el análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en (A) fangos y (B) soluciones patrón entre los años 2004 y 2008.

CAPÍTULO 3

Niveles de PCDD/Fs en fangos de depuradoras y suelos

3. Niveles de PCDD/Fs en fangos de depuradoras y suelos.

3.1. Antecedentes

La presencia de PCDD/Fs en suelos y/o fangos de depuradoras es un hecho ampliamente documentado en la literatura científica y en el cual nuestro grupo mantiene abierta una línea de trabajo desde que se inició el estudio sobre la presencia de compuestos organoclorados en aguas residuales y potable, así como en los productos derivados de su gestión (Eljarrat y cols., 2003; Langenkamp y cols., 2001). No obstante, en esta tesis se plantea el estudio de la presencia de estos contaminantes en estas 2 matrices desde 2 vertientes:

1. Aspectos relacionados con la salud pública: Presencia de dioxinas en fangos de depuradoras destinados a suelos uso agrícolas
2. Problema ambiental, relacionado con la salud pública: Incremento significativo de casos de cáncer en 2 áreas determinadas del sur de España. La necesidad de investigar las causas de una mayor incidencia de cáncer en las poblaciones del Campo de Gibraltar y la Ría de Huelva, dio lugar a la creación de equipos multidisciplinarios dirigidos a llevar a cabo estudios medioambientales entre los cuales se encontraba el análisis de dioxinas y furanos (Abad y Ramos 2005; CSIC, 2006).

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos del análisis de PCDD/Fs en fangos de depuradoras como parte de un programa de vigilancia ambiental llevado a cabo por la Agència Catalana de l'Aigua, que pertenece a la Generalitat de Catalunya, en colaboración con el Laboratorio de Contaminantes Orgánicos en Medio Acuático y el Laboratorio de Dioxinas del CSIC en Barcelona. En segundo lugar, se llevó a cabo un diagnóstico de la posible contaminación por dioxinas y furanos en los suelos del Campo de Gibraltar, zona en la que se localizan importantes industrias, así como se halla bajo la influencia significativa de tráfico por carretera.

La reutilización de aguas residuales se ha desarrollado activamente a nivel global en los últimos años como respuesta al aumento sostenido de la demanda de agua, así como a la escasez de recursos hídricos. Uno de los métodos más utilizado en la

actualidad es la depuración y reutilización de las aguas residuales urbanas mediante estaciones depuradoras, que son capaces de proporcionar agua para consumo humano. No obstante, durante el proceso de depuración de aguas se generan cantidades significativas de fracciones de rechazo entre las que se encuentran los fangos, que se convierten a su vez en un reto medioambiental, ya que constituyen un residuo que debe ser gestionado causando el menor impacto ambiental posible. La utilización de estos lodos como abonos agrícolas, debido a su alto contenido en nitrógeno y fósforo, constituye una de las vías de gestión que se proponen a nivel europeo. Sin embargo, estos fangos acumulan contaminantes orgánicos que, debido a sus propiedades físico-químicas, se adsorben a las partículas sólidas presentes en las aguas que se pretenden depurar, y acaban formando lo que se conoce como fangos de depuradoras. Como consecuencia la aplicación de este material a suelos agrícolas precisa de estrictos controles para asegurar su seguridad, evitando que determinados contaminantes acaben contaminando los suelos y por ende los alimentos que en ellos se cultiven.

La eliminación de materiales ricos en materia orgánica como son los fangos de depuradoras mediante su depósito en vertederos controlados o su vertido en aguas oceánicas, enfrenta cada vez mayores restricciones por parte de las autoridades. Se prevé que la aplicación de estos materiales en la agricultura aumentará a nivel global y por lo tanto se precisarán controles cada vez más exhaustivos para minimizar los aspectos negativos que conlleva la diseminación de estos residuos.

Para fomentar el reciclaje de estos fangos, así como la aceptación por parte de los consumidores de productos cultivados en suelos abonadas con ellos, es indispensable identificar los principales contaminantes que puedan contener, evaluar los riesgos que representan para los seres humanos y el medio ambiente, así como tomar las medidas necesarias, tanto técnicas como reguladoras, para reducir las emisiones de tales contaminantes (Olofsson y cols, 2012). Ante esta situación, se llevará a cabo la revisión de la Directiva 86/278/EEC y la inclusión de determinados contaminantes como PCDD/Fs y PCBs en el futuro documento que se encuentra en estos momentos bajo discusión (Umlauf y cols., 2011).

En este apartado se presentan los artículos científicos “*Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes*” y “*Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sludges according to the European environmental policy*”. Ambos trabajos son el resultado de la colaboración continuada entre la Agencia Catalana de l’Aigua (ACA) y nuestro laboratorio, para la caracterización de fangos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales situadas en Cataluña. Aunque en el primer trabajo se analizan otros compuestos orgánicos (nonilfenoles etoxilados, ftalatos, PCBs indicadores e hidrocarburos aromáticos policíclicos) además de los PCDD/Fs, la discusión de resultados que se llevará a cabo más adelante en este capítulo, solo versará acerca de esta última familia de compuestos puesto que constituye el eje principal de esta tesis. En total, 167 muestras fueron analizadas entre los años 2001 y 2006 lo que nos permitió obtener una información muy valiosa acerca de los niveles de PCDD/Fs presentes en los fangos de depuradoras generados en las plantas de tratamiento de aguas residuales catalanas.

3.2. Artículo científico: “*Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes*”

Esteban Abad, Karell Martínez, Carles Planas, Oscar Palacios, Josep Caixach,
Josep Rivera

Chemosphere 61, 1358–1369, 2005.



Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes

E. Abad, K. Martínez, C. Planas, O. Palacios, J. Caixach, J. Rivera *

Mass Spectrometry Laboratory, Department of Ecotechnologies, IIQAB-CSIC, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain

Received 23 June 2004; received in revised form 24 February 2005; accepted 10 March 2005

Available online 27 April 2005

Abstract

A comprehensive characterization of five of the seven priority organic pollutants listed in the draft of the “Working document on sludge” [EU, 2000. Working Document on Sludge 3rd Draft. Unpublished, 19 p] has been carried out during 2001–2003 in sludge samples from Catalonia (NE Spain). One hundred and thirty-nine samples belonging to 20 Waste Water Treatment Plants (WWTPs), seven sludge treatment (thermal drying) and three composting sludge plants were taken in order to determine the concentration of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and -furans (PCDD/Fs), di-2-(ethyl-hexyl)-phthalate (DEHP), nonylphenol and nonylphenol ethoxylates with one or two ethoxy groups (NPE), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs).

PCDD/F concentrations were in general lower than the 100 ng I-TEQ/kg limit suggested in the above-mentioned document. In the same way, 98.5% for PCBs, 97% for PAH and 92.8% for DEHP of the samples presented concentrations lower than 0.8 mg/kg dm, 6 mg/kg dm and 100 mg/kg dm, respectively.

In contrast, the vast majority of samples contained NPE concentrations much higher than 50 mg/kg dm limit. The values ranged from 14.3 to 3150 mg/kg dm (median value = 286.6 mg/kg) being composted sludge samples the less contaminated ones (17.9–363.4 mg/kg dm; median value = 89.3 mg/kg). Special attention should be paid to the Catalan sludge NPE contamination owing to the high levels detected.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Organic pollutants; Waste water treatment residues; Sludge; PCDD/F; PCB; PAH; NPE; DEHP

1. Introduction

The sustainable use of water is one of the main objectives of the water policy in the European Union (EU). Continuous contaminant discharges to the urban wastewater make indispensable to setup Waste Water Treatment Plants (WWTP) to impede large quantities of

substances to reach and impact the environment. Sewage sludge is a product of wastewater treatment processes; nowadays, about 8 million tones are produced each year in the EU member states (Magoarou, 2000). Sludges originated from water treatment processes are rich in organic materials as well as in nitrogen and phosphorous. That is why it becomes in a very appropriate substrate to be used in agriculture as fertilizer or soil conditioner. Nevertheless, most of organic pollutants remain in sludge after treating the wastewater in the WWTP. In this way, compounds of interest because of their toxicity are the linear alkylbenzene sulphonates

* Corresponding author. Fax: +34 93 204 59 04.

E-mail addresses: eaheco@iiqab.csic.es (E. Abad), jraeco@iiqab.csic.es (J. Rivera).

(LAS), di-2-(ethyl-hexyl)-phthalate (DEHP), nonylphenol and nonylphenol ethoxylates with one or two ethoxy groups (NPE), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs).

The fact that soil dioxins and other organic contaminants could enter the food chain has been widely proven. Different studies confirm that the main dioxin and dioxin like compounds exposure factor for terrestrial animal is the intake of vegetation or roughages (Fries, 1995a) as well as the soil they ingest along with the vegetation (Fries, 1995b). In the same way, Travis and Hattemer-Frey predicted that ingestion of contaminated grains and forage should account for 70% and 79% of the total daily intake of dioxins in beef and dairy cattle, respectively. For agricultural leaf crops the main source of contamination is direct organic contaminant although some of them have high octanol/water coefficients that difficult the root uptake. However, vegetables grown in soil amended with sewage sludge increase PCDD/F concentration considerably (Engwal and Hjelm, 2000). That is why the corresponding authorities should have to control the levels of these contaminants depending on the use of sludge since it could become the most important source of organic pollutant for soils.

Briefly, PCDD/Fs are not intentionally produced. They are released during a wide range of industrial process being metal processing, production of technical formulations of chlorinated compounds such as pentachlorophenol or combustion processes where chlorinated substances are present their main sources. PCDD/Fs are always found in sewage sludge and they are very persistent in soil after application of the sludges to improve the quality of the soils. The concentrations of PCDD/F in soils generally increase with the continuous applications of sewage sludges (Eljarrat et al., 1997; Langenkamp et al., 2001). Therefore, a special care has to be taken with the concentration and the application rate of this type of organic contaminant in sludges that will be applied in agronomic interest soils.

PAHs are by-products of incomplete combustion. The main source of these compounds is the combustion from traffic and commercial processes, although food preparation sources represent an important and often under-estimated contribution of certain PAH congeners.

The industrial use of PCBs was phase out in Europe during 1980s–1990s, but their physical and chemical stability, low volatility and resistance to high temperature degradation make them very persistent in the environment. Soil plays an important role for this type of contaminants. It constitutes a reservoir of them and at the same time, a source since the volatilisation from soil is an important mechanism responsible for recycling and redistributing them in the environment. The inputs of PCDD/F, PAH and PCB to the urban wastewater are

basically from atmospheric deposition on the soil and runoff (ICON, 2001) and industrial emissions.

NPE are degradation products of non-ionic alkylphenol polyethoxylate surfactants, which are widely used in detergents owing to its rapid biodegradability. Under aerobic and anaerobic conditions the nonylphenol polyethoxylates will be decomposed to short chain nonylphenol polyethoxylates and nonylphenol, which has a tendency to absorb to the sludge, but under anaerobic conditions nonylphenole will degrade very slowly, and hence this substance will increase in concentration during anaerobic digestion of the sludge (Grüttner et al., 1997). Even so, there has been no evidence of 4-nonylphenole accumulation after repeated applications of sewage sludge at the same site (Günther and Pestemer, 1992).

LAS are the most widely used anionic surfactant in cleaners and detergents (Langenkamp et al., 2001). They are easily degraded under aerobic conditions, but in anaerobic environments the degradation process does not occur (Madsen et al., 1997). On the other hand, as they absorb on to sewage solids during primary settlement of sewage, they will bypass the aeration tank and hence not degrade in regular treatment processes (De Wolfe and Feijtel, 1997). However, LAS are rapidly degraded in soils under aerobic conditions (half-life < 10 days) (Litz et al., 1987; Madsen et al., 1997). This is considered the most important removal mechanism of LAS loading to the terrestrial environment through sludge amendment.

DEHP is the most common of the phthalate esters. Phthalates are incorporated to plastic as plasticizers as well as are used as softeners in plastics and as additives in paint, lacquers, glues, inks, etc. Many of them are degradable during the treatment processes but the sorption to the particles reduces the degradation rate considerably. In addition, these compounds have a potential for uptake in plants and are toxic to soil organisms (Madsen et al., 1997).

LAS, NPE, DEHP are amongst the most abundant organic contaminants present in urban waste water (UWW) and sewage sludge. NPE and DEHP are especially of domestic origin and they are degraded under the aerobic conditions.

The European Union has developed the draft of a “Working document on sludge” (EU, 2000), to improve the sewage sludge management. This document promotes the use of sludge in agriculture as well as it regulates the doses, the treatments and the limit values for concentrations of heavy metals and organic compounds in sludges to be used as fertilizers to guarantee the human, animal and plant health, the quality of ground and surface waters, the long term quality of the soils and the biodiversity of micro-organisms living in the soil.

The aim of this paper is to assess the concentrations of PCDD/PCDF, NPE, PCBs, PAH and DEHP in

sewage sludges from Catalanian WWTPs according to the present sludge European waste management policies (EU, 2000).

2. Materials and methods

2.1. Sampling

A broad sampling program covering three of the four Catalan provinces was carried from 2001 to 2003. Sludges (S) from 20 WWTPs, as well as seven sludge thermal drying (TD) and three composting sludge (CM) plants were sampled in this study (Table 1).

2.2. Extraction and clean-up

2.2.1. PCDD/PCDFs

About 10 g of dried sample were weighted and spiked with 10 µl of a 15 ¹³C-PCDD/PCDFs mixture (EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada) dissolved in 15 ml of acetone. The PCDD/PCDFs were extracted from the spiked sample by Soxhlet with 400 ml of toluene (Merck, Germany) during 24 h. The organic extract was concentrated in a rotatory evaporator (Büchi, Switzerland) until 1–2 ml approximately. The toluene was re-

moved by adding 100 ml of hexane (Merck, Germany) and concentrated again until 2–3 ml. The resulting extracted was then filtered through a 1 µm PTFE filter to a tube.

The clean-up step was performed by means of an automated SPE system (Power Prep™, FMS Inc., MA, USA). The clean-up procedure consists of a sequential array of three different Teflon prepacked columns: multilayer silica, alumina and PX-21 carbon adsorbents, respectively (FMS Inc., Boston, USA) (Abad et al., 2000).

2.2.2. NPE (NP + NPEOI-2), PCB, PAH and DEHP

About 2 g of an air-dried sludge sample were weighted and spiked with a solution containing 5000 ng, 75 ng, 2500 ng and 5000 ng of d₈-nonylphenol, PCB 153, d-PAHs and d-DEHP respectively. Target compounds were extracted from the samples first by sonication with 30 ml of dichloromethane (Merck, Germany) and 6 ml of water adjusted to pH 10–12 for 10 min and then by mechanical shaking during 2 h. After centrifugation, the supernatant was passed through an anhydrous sodium sulphate column in order to remove the remaining water. One gram of copper fine powder is added to the extract and let to interact with the sulphur overnight. The resulting extract was centrifuged and the supernatant was concentrated until 6 ml and then divided in two aliquots. The first one was concentrated to 0.5 ml in a automatic concentration workstation (TurboVap®II, Zymark®, Hopkinton, USA) transferred to a 1 ml vial and then 2500 ng of d₁₀-anthracene (internal standard) was added. The other aliquot is passed through 10 g of florisil and then concentrated to 0.5 ml in TurboVap® (Planas et al., 2002).

2.3. Instrumental analysis

2.3.1. PCDD/PCDFs

Final determinations were carried out by high resolution mass spectrometry (Autospec Ultima mass spectrometer, Micromass, Manchester, UK). Gas chromatograph was equipped with a DB-5ms (J&W Scientific, CA, USA) fused silica capillary column (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness) and a CTC A200S autosampler (Fisons Instruments). Operating conditions were extensively described in previous papers (Abad et al., 2000).

2.3.2. NPE, PCB, PAH and DEHP

Analysis of the extracts were performed on an MD 800 integrated quadrupole GC/MS (Fisons, Manchester, UK) equipped with a fused silica capillary column (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness) (J&W Scientific, CA, USA). The chromatographic parameters are detailed in a previous published paper (Planas et al., 2002).

Table 1
Sampling sites, matrices and regular inputs in the WWTP studied

Sampling points	Sample collected	WWTP influents
Plant 1	Raw and composted sludge	Urban; tourism
Plant 2	Raw and composted sludge	Urban; tourism
Plant 3	Raw and composted sludge	Urban; industrial
Plant 4	Thermal dried and raw sludge	Industrial
Plant 5	Thermal dried and raw sludge	Urban
Plant 6	Thermal dried and raw sludge	Mainly urban; industrial
Plant 7	Thermal dried and raw sludge	Urban; industrial
Plant 8	Thermal dried sludge	Industrial
Plant 9	Thermal dried and raw sludge	Urban; industrial
Plant 10	Thermal dried sludge	Mainly urban; industrial
Plant 11	Raw sludge	Urban; industrial
Plant 12	Raw sludge	Urban; industrial
Plant 13	Raw sludge	Urban
Plant 14	Raw sludge	Urban
Plant 15	Raw sludge	Urban; industrial
Plant 16	Raw sludge	Urban; mainly industrial
Plant 17	Raw sludge	Urban
Plant 18	Raw sludge	Urban
Plant 19	Raw sludge	Urban
Plant 20	Raw sludge	Urban
Plant 21	Raw sludge	Urban
Plant 22	Raw sludge	Urban

3. Results and discussion

A comprehensive characterization of 5 of the 7 priority organic pollutants (EU, 2000) has been carried out in sewage sludges generated in the main Catalan WWTPs. This is an unavoidable step in sludge management programs in order to decide whether sludge will be applied in agriculture or it has to be only used in outlets such as silviculture, green areas or reclaimed land.

One hundred and thirty-nine samples were analyzed belonging to 20 WWTPs, as well as from seven sludge treatment (thermal drying) and three composting sludge plants. Simultaneous extraction and sample preparation was performed for the analysis of NPE, PCB, PAH and DEHP.

3.1. PCDD/F

PCDD/F concentrations in ng I-TEQ/kg found in the 79 samples analyzed are summarized in Table 2. In general, the PCDD/F concentrations found in the different matrices do not surpass the limits (100 ng I-TEQ/kg) suggested in the 3rd Draft of the Working Document on Sludge (EU, 2000) for this type of organic contaminants. Only one of the plants sampled presented values higher than 100 ng I-TEQ/kg.

Fig. 1a presents the concentrations in pg I-TEQ/g in the sludge samples analyzed taken from the four WWTPs selected for this study. As it can be observed, the PCDD/F concentrations of the sludges collected in Plant-9 at the end of 2001 was considerably higher (263.84 ng/kg) than 100 ng I-TEQ/kg. However, at mid-2002 year the values were half the former ones and at the end of this year the values had decreased al-

most 30 times (9.62 ng I-TEQ/kg). In 2003 PCDD/F concentrations increased again until 96.2 ng I-TEQ/kg. The high concentration found in 2001 is comparable to the 153 or 220 ng I-TEQ/kg reported by Stevens et al. (2001) in UK and similarly they were detected in small plants that received little or no industrial effluents. This fact is in agreement with the results presented in this work since TEQ concentrations found in the WWTP with higher industrial influent load such as Plant-12, Plant-11 and Plant-7 are lower than ones in Plant-9 where the domestic inputs are at least so important as industrial ones. Therefore, it seems that industrial sources are not the main contributors of PCDD/Fs to sludge.

On the other hand, the significant PCDD/F concentration variations found in this WWTP could be a consequence of the different and unknown influents received in this plant. Comparable fluctuations were observed by Koch et al. (2001) when a peak of 640 ng I-TEQ/kg was detected in a sewage treatment plant of a German North-East village. In that case, it was suggested that a discharge from a highly contaminated faecal storage tank in addition to the long residence time of the sludge in the treatment plant were the responsible for that episode.

PCDD/F concentrations in the other three WWTPs (Plant-12, Plant-7 and Plant-11) studied were clearly lower than the recommended limit (EU, 2000). In these plants the PCDD/F concentrations ranged from 6.04 to 38.84 ng I-TEQ/kg that agree with the results found by other authors. Rivera et al. (1997) reported similar concentrations (27.30 ng I-TEQ/kg) in sewage sludge samples from a drinking water treatment plant (DWTP) of Barcelona. Stevens et al. (2001) found a median value of 40.4 ng I-TEQ/kg in a survey realized in UK.

Table 2
Overall results of PCDD/Fs in composted, thermal dried and raw sludges found in this study

Sampling points	Sample code	Sampling date								
		03/01/2001	23/11/2001	19/12/2001	08/04/2002	21/07/2002	17/10/2002	10/01/2003	23/04/2003	22/07/2003
<i>I-TEQ (ng/kg)</i>										
Plant 1	CM	23.80	16.65	7.73	11.50	7.86	11.99	9.56	11.37	11.31
Plant 2	CM	19.93	15.55	13.53	13.82	13.57	8.49	11.59	14.92	10.21
Plant 3	CM	78.34	52.31	60.28	35.93	27.32	24.95	45.12	22.65	29.16
Plant 4	TD	–	7.92	5.74	39.02	48.71	81.3	78.78	16.00	–
Plant 5	TD	–	5.32	–	5.66	3.40	11.92	3.14	5.63	–
Plant 6	TD	17.72	8.85	10.32	7.29	8.02	10.41	–	14.34	–
Plant 7	TD	–	21.2	–	19.85	22.13	16.63	13.97	88.21	–
Plant 8	TD	–	48.15	9.31	9.61	11.71	9.50	13.66	12.38	–
Plant 9	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	18.06
Plant 10	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	63.26
Plant 9	S	–	–	263.84	106.17	–	9.62	–	92.29	–
Plant 6	S	–	–	–	–	–	–	–	–	6.77
Plant 7	S	–	–	10.85	10.04	–	6.04	–	10.51	–
Plant 11	S	–	–	14.31	8.76	–	7.48	–	9.04	–
Plant 12	S	–	–	38.84	22.22	–	14.97	–	10.9	–

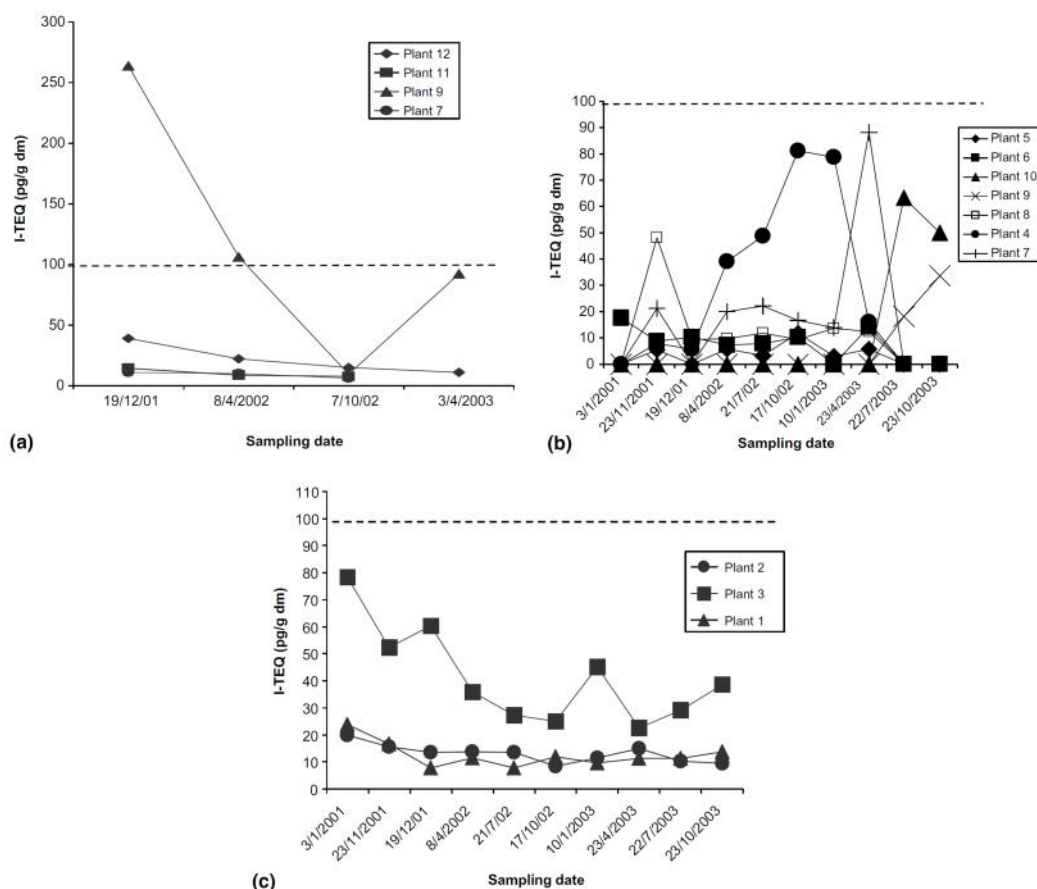


Fig. 1. Temporal PCDD/F I-TEQ (ng/kg dm) variations in WWTPs.

Fig. 1b and c shows the temporal trend of the PCDD/Fs concentrations on the thermal dried sludges and composted sludges (sewage sludge blended with pine bark). All samples presented PCDD/F concentrations lower than 100 ng I-TEQ/kg. Nevertheless, it is necessary to emphasize that even all values are below the above-mentioned limit, some of them are closed to it and could be a consequence on the one hand of contaminated sludges or on the other hand, of the PCDD/F concentration increase that takes place during the sludge thermal dewatering process (Blazer and Pluschke, 1994). This is particularly important in composted sludges since the solid dilution of sludges with the intention of decreasing the contaminant concentrations shall be prohibited (EU, 2000).

The PCDD/Fs pattern found in the different samples analyzed in this survey is characterized by OCDD/Fs and HpCDD/Fs as the dominant congeners (Fig. 2). This profile is similar to the ones reported by other

authors in sludge samples (Rappe et al., 1989; Horstmann et al., 1993; Koch et al., 2001; Stevens et al., 2001). In addition, this profile match with a PCDD/Fs deposition one (Lohmann and Jones, 1998; Ogura et al., 2001; Guerzoni et al., 2004) indicating that deposition is one of the sources of these compounds in sewage sludges. On the other hand, OCDD and HpCDD formation even at low temperatures (20 °C) during the water treatment process and in particular during the stabilization and storage of sludges has been demonstrated (Klimm et al., 1998).

3.2. NPE

Most samples presented NPE (NP + NPEO1-2) concentrations much higher than 50 mg/kg dm which is the suggested limit in Europe (EU, 2000). The values ranged from 14.3 to 3150 mg/kg dm (median value of 286.6

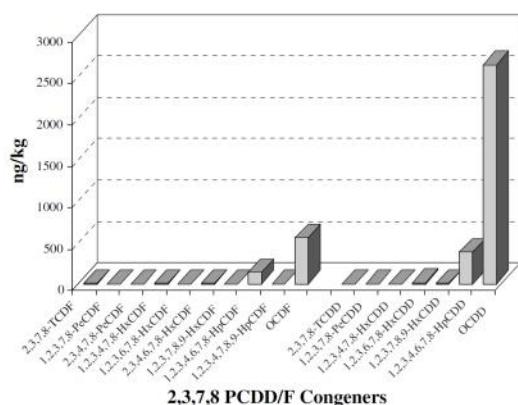


Fig. 2. Mean 2,3,7,8 PCDD/F congener distribution in the samples analyzed.

mg/kg) (Table 3). However, composted sludge samples were the less contaminated ones (17.9–363.4 mg/kg dm; median value of 89.3 mg/kg) as was to be expected since composting is mainly a solid dilution procedure. In addition, degradation of NP, NPEO1 and NPEO2 during composting processes has been observed at temperatures from 35 °C to 55 °C (Moeller and Reeh, 2003). On the contrary, no significant differences were observed between thermal treated (14.3–3150.3 mg/kg dm; median value = 300.0 mg/kg) and raw sludges (48.6–2668 mg/kg dm; median value = 351.0 mg/kg).

The results reported in this survey are comparable to the ones in Norwegian sewage sludges (22–650 mg/kg dm; median value = 136 mg/kg; Paulsrud et al., 1998) and (25–2298 mg/kg dm; median value = 189 mg/kg; Vigerust, 1989). The main cause of the high concentrations detected here is the widespread use of non-ionic alkylphenol polyethoxylate surfactants.

In contrast, NPE sewage sludge concentrations have been decreasing during nineties in Denmark (0.3–67 mg/kg dm; median value = 8 mg/kg) (Törlöv et al., 1997). The authors argue that it was possible owing to the pressure exerted on industries to phase out these compounds from their manufacture processes.

3.3. PCB

The results showed in Table 4 correspond to the sum of PCB#28, #52, #101, #118, #138, #153, #180, which are routinely measured as representatives of the PCB fraction. All the samples presented concentrations lower than the 0.8 mg/kg dm limit (EU, 2000). The values found in these samples are 0.003–0.06 mg/kg dm with a median value = 0.03 mg/kg, which are far below the European recommended limit. In the same way, Berset and Holzer (1996) found PCB concentrations of 0.043–0.55 µg/kg dm in samples collected from 19 sewage treat-

ment plants in Switzerland and Paulsrud et al. (1998) detected PCB concentrations of 0.017–0.10 mg/kg dm with a median value of 0.042 mg/kg in Norwegian sludges. Similarly, a recent study (Blanchard et al., 2004) reported PCBs concentrations ranging from 0.07 to 0.65 mg/kg dm in sludge samples taken in a WWTP which drains the Paris area (France). Therefore, with respect to PCBs concentrations of the Catalan WWTPs investigated in this work, there is no risk of agricultural soil contamination by these pollutants.

3.4. PAH

Sludge PAH concentrations are shown in Table 5. They were calculated as the sum of the nine PAHs listed in the Working Document on Sludge: acenaphthene, phenanthrene, fluorene, fluoranthene, pyrene, benzo(*b+j+k*)fluoranthene, benzo(*a*)pyrene, benzo(*ghi*)perylene, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene. As can be seen at that table, only four samples had concentrations higher than 6 mg/kg dm limit (EU, 2000). It represents less than 3% of the samples analyzed. If the composted sludge taken in Plant-2 at December 2001 is excluded, the PAH concentrations ranged from <0.03 to 7.35 mg/kg dm (median value: 1.4 mg/kg dm). Madsen et al. (1997) detected PAHs (sum of the nine above-mentioned ones) concentrations in Danish sludges generally below 3 mg/kg dm. However, the results presented here are difficult to compare with others reported by different authors since most of them are not homogeneous respect to the number of PAH compounds they represent (i.e. Blanchard et al., 2004; Paulsrud et al., 1998).

3.5. DEHP

In general, DEHP concentrations in the samples are below the 100 mg/kg dm (EU, 2000) (Table 6). Only 10 samples (7.2%) exceed the suggested limit. These results agree with the ones reported by Paulsrud et al. (1998), Törlöv et al. (1997) and Marttinen et al. (2004) in Norway, Denmark and Finland, respectively.

Composted sludges present the lowest values with only one sample going beyond the above-mentioned limit. It could be explained by the contribution of composting process to DEHP removal from raw sludge. A recent study published by Finnish scientists revealed that composting removed 58% of the DEHP content in the original sludge as well as the 34% of DEHP from the anaerobically digested sludge during 85 days (Marttinen et al., 2004). This is important since in that case the reduction of DEHP during composting is not owed to solid dilution which shall be prohibited in the future Sludge Directive, but a fact occurred in composting and further through the necessary stabilization of compost before it is suitable for agricultural purposes (Haug, 1993).

Table 3
Overall results of NPE in composted, thermal dried and raw sludges found in this study

Sampling points	Sample code	Sampling date									
		01/03/2001	23/11/2001	19/12/2001	04/08/2002	21/7/2002	17/10/2002	01/10/2003	23/04/2003	22/07/2003	23/10/2003
Concentration (mg/kg)											
Plant 1	CM	96.0	57.9	138.2	336.4	161.5	82.6	82.0	72.3	179.9	256.1
Plant 2	CM	31.0	60.6	171.7	208.9	79.1	24.2	54.6	17.9	122.9	74.0
Plant 3	CM	34.0	63.4	336.1	363.4	279.0	31.2	143.8	39.1	221.5	146.1
Plant 4	TD	–	117.0	596.6	1118.8	3150.3	1678.6	512.4	306.6	–	–
Plant 5	TD	–	58.9	14.3	120.8	35.2	22.2	91.5	58.4	–	–
Plant 6	TD	229.0	44.6	62.3	410.2	273.8	389.0	–	66.0	292.5	242.1
Plant 7	TD	–	30.0	–	1298.7	1109.4	399.1	369.2	304.9	–	–
Plant 8	TD	–	91.8	347.7	1133.9	2167.7	295.2	246.5	269.6	–	–
Plant 9	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	1682.4	573.3
Plant 10	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	567.5	419.7
Plant 9	S	–	284.0	744.0	407.7	564.3	514.4	448.4	266.5	–	–
Plant 11	S	–	106.0	249.7	639.1	254.9	265.2	569.9	170.0	–	–
Plant 12	S	–	105.0	1414.1	2668.0	1834.5	1082.1	1180.2	429.0	–	–
Plant 13	S	–	–	344.6	–	–	1893.8	–	–	–	48.6
Plant 1	S	–	–	165.9	286.6	–	–	178.2	96.6	–	–
Plant 14	S	–	–	435.1	463.2	–	2556.9	–	179.1	–	1042.1
Plant 15	S	–	–	1262.5	590.8	–	1663.4	–	354.3	–	–
Plant 16	S	–	–	293.2	–	–	1589.9	–	–	–	–
Plant 2	S	–	–	1237.9	–	–	208.2	–	–	467.8	–
Plant 17	S	–	–	572.8	852.4	–	50.3	–	263.9	–	234.5
Plant 4	S	–	–	708.0	915.0	–	821.8	–	268.5	–	–
Plant 3	S	–	–	571.2	1153.1	–	191.6	–	194.7	–	–
Plant 7	S	–	–	479.5	1302.2	187.2	447.0	1093.2	321.6	–	–
Plant 6	S	–	–	–	–	–	–	–	–	544.4	355.9
Plant 18	S	–	–	–	–	–	–	–	–	56.3	–
Plant 19	S	–	–	–	–	–	–	–	–	334.0	–
Plant 20	S	–	–	–	–	–	–	–	–	344.3	–
Plant 5	S	–	–	–	–	–	–	–	–	64.6	–
Plant 21	S	–	–	–	–	–	–	–	–	144.8	–
Plant 22	S	–	–	–	–	–	–	–	–	1429.2	–

Table 4

Overall results of PCBs in composted, thermal dried and raw sludges found in this study

Sampling points	Sample code	Sampling date									
		01/03/2001	23/11/2001	19/12/2001	04/08/2002	21/07/2002	17/10/2002	01/10/2003	23/04/2003	22/07/2003	23/10/2003
Concentration (mg/kg)											
Plant 1	CM	0.039	0.060	0.026	0.051	0.021	0.018	0.014	<LD	0.018	0.018
Plant 2	CM	0.038	0.071	0.046	0.056	0.019	0.013	0.008	0.006	0.010	0.008
Plant 3	CM	0.010	0.036	<0.1	0.029	0.012	0.011	0.013	0.006	0.009	0.009
Plant 4	TD	–	0.031	0.030	0.043	<LD	0.053	0.028	<LD	–	–
Plant 5	TD	–	0.016	<LD	<LD	<LD	0.006	<LD	0.012	–	–
Plant 6	TD	0.070	0.076	0.048	0.131	0.037	0.064	–	0.044	0.023	0.075
Plant 7	TD	–	0.021	–	0.039	<LD	0.035	<LD	<LD	–	–
Plant 8	TD	–	0.019	0.026	0.045	0.056	0.082	0.037	<LD	–	–
Plant 9	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	0.028	0.009
Plant 10	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	0.030	0.027
Plant 9	S	–	0.030	0.034	0.041	–	0.013	0.018	<LD	–	–
Plant 11	S	–	0.596	0.030	0.038	0.023	<0.1	0.144	0.037	–	–
Plant 12	S	–	0.018	<0.1	0.040	<LD	0.019	0.023	<LD	–	–
Plant 13	S	–	–	0.017	–	–	0.007	–	–	–	0.015
Plant 1	S	–	–	0.018	0.011	–	–	0.008	<LD	–	–
Plant 14	S	–	–	0.027	0.025	–	0.009	–	<LD	–	0.014
Plant 15	S	–	–	0.034	0.227	–	0.026	–	<LD	–	–
Plant 16	S	–	–	0.027	–	–	0.041	–	–	–	–
Plant 2	S	–	–	0.036	–	–	0.020	–	–	0.027	–
Plant 17	S	–	–	0.047	0.047	–	0.006	–	0.006	–	0.015
Plant 4	S	–	–	0.023	–	–	0.348	–	0.061	–	–
Plant 3	S	–	–	0.033	0.039	–	0.013	–	0.030	–	–
Plant 7	S	–	–	0.026	0.045	0.033	0.005	0.014	<LD	–	–
Plant 6	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.088	0.057
Plant 18	S	–	–	–	–	–	–	–	–	<LD	–
Plant 19	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.009	–
Plant 20	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.009	–
Plant 5	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.003	–
Plant 21	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.015	–
Plant 22	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.053	–

Table 5
Overall results of PAHs in composted, thermal dried and raw sludges found in this study

Sampling points	Sample code	Sampling date									
		01/03/2001	23/11/2001	19/12/2001	04/08/2002	21/07/2002	17/10/2002	01/10/2003	23/04/2003	22/07/2003	23/10/2003
Concentration (mg/kg)											
Plant 1	CM	1.3	2	6.1	1.4	0.12	1.2	1.2	0.6	0.6	1.1
Plant 2	CM	2.2	3.1	16	1.3	<LD	2.5	3.4	1.4	0.6	0.2
Plant 3	CM	0.785	1.4	0.5	1	0.1	<LD	0.6	0.5	0.6	0.5
Plant 4	TD	–	1.9	3.3	5.8	1.6	3.5	1.5	1.8	–	–
Plant 5	TD	–	1.4	1.1	1.1	0.13	0.2	0.3	0.3	–	–
Plant 6	TD	7.35	2.1	0.8	1.4	0.78	0.9	–	1.7	2.2	1.5
Plant 7	TD	–	4.9	–	4	1.2	2.7	1.1	1.4	–	–
Plant 8	TD	–	2.7	2.3	3.2	0.75	1.6	2.6	1.5	–	–
Plant 9	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	1.3	0.5
Plant 10	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	1.1	2.1
Plant 9	S	–	0.3	2	2	<LD	1.6	3.1	0.7	–	–
Plant 11	S	–	1	4.2	3.3	1	3.8	5.2	0.8	–	–
Plant 12	S	–	1	3.1	2.9	1.8	1.9	2.5	1.1	–	–
Plant 13	S	–	–	1.1	–	–	0.2	–	–	–	0.1
Plant 1	S	–	–	0.9	0.5	–	–	1.6	1.1	–	–
Plant 14	S	–	–	1.2	1.2	–	0.7	–	1.1	–	0.4
Plant 15	S	–	–	5.3	2.4	–	3	–	1.5	–	–
Plant 16	S	–	–	4.4	–	–	0.2	–	–	–	–
Plant 2	S	–	–	3.4	–	–	1	–	–	2.7	–
Plant 17	S	–	–	2.7	3.8	–	0.5	–	1.7	–	1.4
Plant 4	S	–	–	1.9	1	–	1.1	–	1.5	–	–
Plant 3	S	–	–	4.6	2.4	–	1	–	2.7	–	–
Plant 7	S	–	–	4	3.2	<LD	0.8	1.2	1.3	–	–
Plant 6	S	–	–	–	–	–	–	–	–	1.9	1.5
Plant 18	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.5	–
Plant 19	S	–	–	–	–	–	–	–	–	1.6	–
Plant 20	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.6	–
Plant 5	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.5	–
Plant 21	S	–	–	–	–	–	–	–	–	0.3	–
Plant 22	S	–	–	–	–	–	–	–	–	6.5	–

Table 6

Overall results of DEHP in composted, thermal dried and raw sludges found in this study

Sampling points	Sample code	Sampling date									
		01/03/2001	23/11/2001	19/12/2001	04/08/2002	21/07/2002	17/10/2002	01/10/2003	23/04/2003	22/07/2003	23/10/2003
Concentration (mg/kg)											
Plant 1	CM	31.2	17.5	27.3	55.5	8.2	9.7	21.4	7.5	29.9	14.8
Plant 2	CM	14.2	6.0	15.5	120.5	3.4	2.2	9.3	5.7	17.2	9.2
Plant 3	CM	15.5	13.6	50.2	18.9	11.4	3.2	30.5	4.5	27.0	11.0
Plant 4	TD	–	40.0	16.9	42.1	41.3	6.4	16.3	9.2	–	–
Plant 5	TD	–	5.4	140.1	107.1	1.5	4.7	1.9	14.1	–	–
Plant 6	TD	72.4	38.7	14.3	1002.4	32.8	2.7	–	12.6	35.8	28.1
Plant 7	TD	–	37.0	–	46.8	31.3	12.5	–	25.8	–	–
Plant 8	TD	–	18.4	16.9	76.8	3513.8	157.4	11.4	15.2	–	–
Plant 9	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	62.2	19.4
Plant 10	TD	–	–	–	–	–	–	–	–	49.9	19.6
Plant 9	S	–	60.7	60.5	45.7	29.3	8.4	14.0	20.9	–	–
Plant 11	S	–	258.0	26.3	80.3	30.5	10.8	16.2	11.6	–	–
Plant 12	S	–	24.6	34.3	54.7	52.3	2.1	23.9	10.4	–	–
Plant 13	S	–	–	32.0	–	–	164.7	–	–	–	11.7
Plant 1	S	–	–	39.5	–	–	–	13.5	–	–	–
Plant 14	S	–	–	2.0	6.8	–	–	–	21.4	–	8.6
Plant 15	S	–	–	97.9	47.2	–	109.3	–	20.3	–	–
Plant 16	S	–	–	80.1	–	–	50.4	–	–	–	–
Plant 2	S	–	–	39.5	–	–	26.1	–	–	37.8	–
Plant 17	S	–	–	158.6	60.7	–	6.4	–	14.6	–	–
Plant 4	S	–	–	47.8	32.8	–	8.1	–	11.9	–	–
Plant 3	S	–	–	48.4	47.6	–	9.6	–	12.9	–	–
Plant 7	S	–	–	16.6	47.8	31.0	8.9	86.6	15.3	–	–
Plant 6	S	–	–	–	–	–	–	–	–	36.6	28.1
Plant 18	S	–	–	–	–	–	–	–	–	19.5	–
Plant 19	S	–	–	–	–	–	–	–	–	38.3	–
Plant 20	S	–	–	–	–	–	–	–	–	21.1	–
Plant 5	S	–	–	–	–	–	–	–	–	13.4	–
Plant 21	S	–	–	–	–	–	–	–	–	29.9	–
Plant 22	S	–	–	–	–	–	–	–	–	35.4	–

The highest but atypical values were found in two thermally dried sludges from Plant-6 (1002 mg/kg dm) and Plant-8 (3513 mg/kg dm). The median values obtained from TD and CM sludges are quite similar 26.1 and 28.1 mg/kg dm, respectively.

4. Conclusions

TEQ concentrations in sewage sludge samples from Catalan WWTP as well as thermal dried and composted sludge analyzed in this survey are in general lower than the 100 ng I-TEQ/kg limit suggested by the Working Document on Sludge (EU, 2000).

PCBs concentrations found in the Catalan WWTPs investigated in this work pose no risk of contamination for agricultural soils since the concentrations detected were lower than 0.8 mg/kg dm limit.

Less than 3% of the 139 samples analyzed had PAH concentrations higher than 6 mg/kg dm limit. In the same way, DEHP concentrations in the 92.8% of the samples analyzed were below the 100 mg/kg dm. Composting process seems to contribute to the removal of DEHP from the final composted sludge.

NPE (NP + NPEO1-2) were present in the vast majority of samples at concentrations much higher than 50 mg/kg dm which is the limit suggested. However, composted sludge samples were the less contaminated ones.

Acknowledgments

Authors want to thank Catalan Water Agency (ACA) for providing the samples and financial support. We would also like to thank the excellent work of Ms. M.G. Martrat, Mr. M.A. Adrados and Ms. María Guerra in sample preparation (extraction and FMS purification) and J. Sauló for HRGC-HRMS analysis.

References

- Abad, E., Sauló, J., Caixach, J., Rivera, J., 2000. Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *J. Chromatogr. A* 893, 383–391.
- Berset, J.D., Holzer, R., 1996. Determination of coplanar and ortho substituted PCBs in some sewage sludges of Switzerland using HRGC/ECD and HRGC/MSD. *Chemosphere* 32, 2317–2333.
- Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L., Chevreuil, M., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environ. Res.* 95, 184–197.
- Blazer, W., Pluschke, P., 1994. Secondary formation of PCDD/F during the thermal stabilization of sewage sludge. *Chemosphere* 29, 1889–1902.

- De Wolfe, W., Feijtel, T., 1997. Terrestrial risk assessment for linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in sludge-amended soils: a literature review. In: *Proceedings Specialty Conference "Management and Fate of Toxic Organics in Sludge Applied to Land"*, Copenhagen, April 30–May 2, 1997, submitted.
- Eljarat, E., Caixach, J., Rivera, J., 1997. Effects of sewage sludges contaminated with polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls on agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2765–2771.
- Engwal, M., Hjelm, K., 2000. Uptake of dioxin-like compounds from sewage sludge into various plant species—assessment of levels using a sensitive bioassay. *Chemosphere* 40, 1189–1195.
- EU, 2000. Working Document on Sludge 3rd Draft. Unpublished, 19 p.
- Fries, G.F., 1995a. A review of the significance of animal food products as potential pathways of human exposures to dioxins. *J. Animal Sci.* 73, 1629–1650.
- Fries, G.F., 1995b. Transport of organic environmental contaminants to animal products. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 141, 71–109.
- Grüttner, H., Madson, T., Vikelsoe, J., Smith A., 1997. Fate of selected organic substances in Danish wastewater treatment plants with nutrient removal. In: *Specialty Conference on Management and Fate of Toxic Organics in Sludge Applied to Land*, Copenhagen, 30 April–2 May, 1997. Preprint.
- Guerzoni, S., Rossini, P., Molinaroli, E., Rampazzo, G., Raccanelli, S., 2004. Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil. *Chemosphere* 54, 1309–1317.
- Günther, P., Pestemer W., 1992. Phytotoxicity of surfactants to higher plants. In: Hall, J.E., Sauerbeck, D.R., L'Hermite, P. (Eds.), *Effects of organic contaminants in sewage sludge on soil fertility, plants and animals*. Proceedings of a seminar held at Braunschweig (D) on 6–8 June 1990. Office for Official Publications of the European Communities, Brussels, Belgium.
- Haug, R.T., 1993. *The Practical Handbook of Composting Engineering*. Lewis Publishers, USA.
- Horstmann, M., McLachlan, M.S., Reissinger, M., 1993. Investigation of the origin of PCDD/F in municipal sewage sludge. *Chemosphere* 27, 113–120.
- ICON, 2001. Pollutants in urban waste water and sewage sludge. Final Report. European Commission. I C Consultants Ltd., London, UK, February 2001.
- Klimm, C., Schramm, K.-W., Henkelmann, B., Martens, D., Kettrup, A., 1998. Formation of octa- and heptachlorodibenzo-*p*-dioxins during semi anaerobic digestion of sewage sludge. *Chemosphere* 37, 2003–2011.
- Koch, M., Knoth, W., Rotard, W., 2001. Source identification of PCDD/Fs in a sewage treatment plant of a German village. *Chemosphere* 43, 737–741.
- Langenkamp, H., Part, P., Erhardt, W., Prüß, A., 2001. Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use. European Commission, Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability Soil and Waste Unit.
- Litz, N., Doering, H.W., Thiele, M., Blume, H.P., 1987. The behaviour of linear alkylbenzenesulfonate in different soils: A comparison between field and laboratory studies. *Eco-toxicol. Environ. Safety* 14, 103–116.

- Lohmann, R., Jones, K.C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. *Sci. Total Environ.* 219, 53–81.
- Madsen, T., Kristensen, P., Samsø-Petersen, L., Törlöv, J., Rasmussen, J.O., 1997. Application of sludge on farmland—quality objectives, level of contamination and environmental risk assessment. In: Specialty Conference on Management and Fate of Toxic Organics in Sludge Applied to Land, Copenhagen, 30 April–2 May 1997. Preprint.
- Magoarou, P., 2000. Urban waste water in Europe what about the sludge? In: Langenkamp, H., Marmo, L. (Eds.), Workshop Problems Around Sludge—Proceedings. European Commission, Joint Research Centre, EUR 19657 EN.
- Marttinen, S.K., Hänninen, K., Rintala, J.A., 2004. Removal of DEHP in composting and aeration of sewage sludge. *Chemosphere* 54, 265–272.
- Moeller, J., Reeh, U., 2003. Degradation of nonylphenol ethoxylates (NPE) in sewage sludge and source separated municipal solid waste under bench-scale composting conditions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 70, 248–254.
- Ogura, I., Masunaga, S., Nakanishi, J., 2001. Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink. *Chemosphere* 45, 1455–1462.
- Paulsrud, B., Wien A., Nedland, K.T., 1998. A survey of toxic organics in Norwegian sewage sludge, compost and manure. Paper presented at 8th International Conference of the FAO Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture, Rennes, France, 26–29 May 1998.
- Planas, C., Guadayol, J.M., Droguet, M., Escalas, A., Rivera, J., Caixach, J., 2002. Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant. Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS. *Water Res.* 36, 982–988.
- Rappe, C., Kjeller, L.-O., Anderson, R., 1989. Analyses of PCDDs and PCDFs in sludge and ater samples. *Chemosphere* 19, 13–20.
- Rivera, J., Eljarrat, E., Espadaler, I., Martrat, M.G., Caixach, J., 1997. Determination of PCDF/PCDD in sludges from a drinking water treatment plant influence of chlorination treatment. *Chemosphere* 34, 989–997.
- Stevens, J., Green, N.J.L., Jones, K.C., 2001. Survey of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges. *Chemosphere* 44, 1455–1462.
- Törlöv, J., Samsø-Petersen, L., Rasmussen, J.O., Kristensen, P., 1997. Use of waste products in agriculture. Contamination level, environmental risk assessment and recommendations for quality criteria. Environmental Project No. 366, Danish Environmental Protection Agency.
- Vigerust, E., 1989. Organic micropollutants in Norwegian sewage sludge. Norwegian State Pollution Control Authority, Oslo.

3.3. Artículo científico: “*Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sludges according to the European environmental policy*”

Karell Martínez, Esteban Abad, Oscar Palacios, Josep Caixach, Josep Rivera
Environment International 33, 1040–1047, 2007.



Assessment of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sludges according to the European environmental policy

K. Martínez, E. Abad, O. Palacios, J. Caixach, J. Rivera *

Mass Spectrometry Laboratory, Department of Ecotechnologies, IIQAB-CSIC Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain

Received 21 December 2006; accepted 7 June 2007

Available online 14 August 2007

Abstract

The amount of sewage sludge generated in Europe is expected to surpass the 10 million tons/year in 2006 as a result of the waste water treatment process according to the Water Policy in European Union. Sewage sludge is what is left behind after water is cleaned in waste treatment plants and is characterized for this high content in nitrogen and phosphorous that could be of great importance in agriculture as fertilizer or soil conditioner. On the other hand, pollutants like metals and organic contaminants are usually removed from water and are accumulated in the sewage sludge, reaching the food chain if their concentrations are not below the safe limits established by the European legislation. The latter issue is of great concern nowadays and in this sense, different works alert against the use of the sewage sludge in agriculture arguing that serious illnesses, even resulting in death as well as adverse environmental impacts are associated to the application of sewage sludge.

This work is a continuation of a former comprehensive survey on of priority organic pollutant in sludges for agricultural purposes carried out by our group in Catalonia and this time is focused on the polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F), one of the most toxic group of organic compounds listed in the Work Document on Sludge which is the reference tool in this field in Europe and is also included in the Stockholm Convention. Eighty eight samples were collected from the end of 2003 to April 2006 and the concentrations detected were lower than the 100 ng/kg I-TEQ limit recommended by the European legislation (EC, 2000). Thus, sewage sludges generated in Catalonia do not represent a threat to human health if they are used as fertilizers in agriculture.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Organic pollutants; Waste water treatment residues; Sludge; PCDD/F

1. Introduction

The generation of sewage sludge as a result of the waste water treatment processes has increased significantly from the last decade of the 20th century until present times. In Europe the total amount of sludge generated in urban waste water treatment plants has increased from 5.5 million tons dry matter in 1992 to 7.0 million tons in 2000 (Langenkamp and Marmo, 2000). This amount was expected to increase to about 10 million tons in 2005 as owing to many new treatment plants that came into operation in 2005 according to the COUNCIL DIRECTIVE 91/271/EEC concerning urban waste water treatment (EU, 1991, 1999; Werther and Ogada, 1999). Currently, the most widely available options in the EU are the agriculture utilization, the waste disposal

sites, the land reclamation and restoration and the incineration (Fytli and Zabaniotou, in press). Article 14 of this directive states that sludge arising from waste water treatment shall be re-used whenever appropriate.

Sewage sludge, also called “biosolids”, is what is left behind after water is cleaned in waste treatment plants. It is well known that this substrate is rich in organic materials as well as in nitrogen and phosphorous becoming a very appropriate material to be used in agriculture as fertilizer or soil conditioner. Nevertheless, metals and organic contaminants which are not removed during the water treatment process are also present in sludge. That is why it is necessary to perform comprehensive controls to assure that these pollutants will not contaminate the agricultural soils and as a consequence enter in the food chain (Fiedler, 1996; McLachlan et al., 1996).

At the moment an almost twenty year old European directive 86/278/EEC is the only one aimed to protect the environment

* Corresponding author. Fax: +34 93 204 59 04.
E-mail address: jraeco@iiqab.csic.es (J. Rivera).

Table 1
Main characteristics of the plants evaluated in this study

Sampling points	Sample collected	Type of area	Type of industry	Sludge treatment	Equivalent population
Plant 1	Dehydrated and composted sludge	Urban	—	Prolonged oxidation	197.916
Plant 2	Dehydrated and composted sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	103.847
Plant 3	Dehydrated and composted sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	196.166
Plant 4	Thermal dried and dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Prolonged oxidation	135.000
Plant 5	Thermal dried and dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Prolonged oxidation	186.667
Plant 6	Thermal dried and dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Prolonged oxidation	3.000.000
Plant 7	Thermal dried and dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	292.000
Plant 8	Thermal dried sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	265.000
Plant 9	Thermal dried and dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	451.250
Plant 10	Thermal dried sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	134.167
Plant 11	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial (petrochemical)	Anaerobic digestion	175.000
Plant 12	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	500.000
Plant 13	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Prolonged oxidation	99.167
Plant 14	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Prolonged oxidation	131.250
Plant 15	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	195.833
Plant 16	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Prolonged oxidation	22.800
Plant 17	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	192.000
Plant 18	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Prolonged oxidation	47.190
Plant 19	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Aerobic digestion	73.760
Plant 20	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Prolonged oxidation	27.500
Plant 21	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Aerobic digestion	41.500
Plant 22	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	206.000
Plant 23	Thermal dried sludge	MsoNormal>Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	2.275.000
Plant 24	Dehydrated sludge	MsoNormal>Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	220.000
Plant 25	Thermal dried sludge	Urban + Industrial	Tannery and food industry	Anaerobic digestion	576.000
Plant 26	Dehydrated sludge	Urban + Industrial	Multiindustrial	Anaerobic digestion	186.666

and in particular the soil, when sewage sludge is used in agriculture (EU, 1986). Unfortunately, this directive is focused on heavy metals such as Cadmium, Copper, Nickel, Lead, Zinc, Mercury and Chromium and do not mention the organic contaminants such as PCDD/F, polychlorinated biphenyls (PCBs), di-2-(ethyl-hexyl)-phthalate (DEHP), nonylphenol and nonylphenol ethoxylates (NPE), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and linear alkylbenzene sulphonates (LAS). In this sense, the reference text used for addressing such contaminants as well as the metals already mentioned, is the third draft of the Working document on sludge (EC, 2000) which have been developed to complement the directive 86/278/EEC. This text promotes the use of sludge in agriculture as well as it regulates the doses, the treatments and the limit values for concentrations of heavy metals and organic compounds in sludges to be used as fertilizers.

Among the organic pollutants listed in this document, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) stand out owing to their high toxicity at very low concentrations. These compounds, generically called “Dioxins”, are not intentionally produced by humans but they are released to the atmosphere as sub-products of the incineration and combustion processes such as incinerators for municipal or clinic wastes, iron ore sinter plants and non-ferrous metal industries (Quass et al., 2000) as principal emitters. Other minor sources of such contaminants are the domestic heating sector as well as miscellaneous industrial installations (iron foundries, cement production and aluminum secondary smelters) that emit small amounts of PCDD/F.

Dioxins enter the wastewater stream via aerial deposition and runoff into urban drains, household domestic wastewater, industrial effluents, or possible formation in the wastewater treatment plant (WWTP). Because of their lipophilic properties, dioxins tend to adsorb on the solid particles and finally pass to the sludge during the wastewater treatment process (Stevens et al., 2001). Sludges with high levels of contamination with toxic substances have to be incinerated or landfilled since it would not be suitable for application to agricultural land. In 2005, about 19% of sludge was expected to be dumped in landfills, fertilizer would have risen slightly (54%), and disposal by incineration would have grown about 24% (Ristić, 2005).

Nevertheless, different works alert against the use of the sewage sludge in agriculture arguing that serious illnesses, even resulting in death as well as adverse environmental impacts have been linked to land application of sewage sludge in USA (Snyder, 2005). In the same way, in October 1999 Swedish farmers refused to apply sludge on their land because they were concerned about the health consequences (Renner, 2000). In some cases the controversy has provoked scientists to question the limits set by the authorities with respect of specific pollutants such as heavy metals. Although the main debate has arisen about the metal content of the biosolids applied as fertilizers, the organic contaminants present in that material has to be considered due to the toxicity and persistency of most of them (Eljarrat et al., 1997).

This work is an extension of a former one carried out by our group dealing with the determination of priority of organic pollutant in sludges for agricultural purposes (Abad et al., 2005). The goal of this paper is to continue assessing the levels

Table 2

Overall results of PCDD/F in composted, thermal dried and raw sludges found in this study expressed as ng I-TEQ/kg

Sampling points	Sample code	Sampling date								
		15/12/03	29/03/04	12/07/04	12/11/04	18/02/05	06/04/05	20/07/05	08/11/05	18/01/06
Plant 5	TD								7.50	4.83
Plant 6	TD		7.40				5.18		4.40	3.35
Plant 10	TD	10.45	10.82	64.43	27.32	51.64	86.86	46.03	32.57	36.60
Plant 9	TD	26.00	50.11	91.70	26.17	15.77	18.05	26.10	20.32	18.04
Plant 8	TD								10.84	17.63
Plant 23	TD					14.43	11.43	11.76	24.33	11.21
Plant 4	TD								24.43	8.34
Plant 7	TD								12.66	17.74
Plant 25	TD						7.39		18.35	10.44
Plant 2	CM	12.03	12.24	7.89	9.29	11.17	10.58	12.45	18.88	10.40
Plant 3	CM	35.95	10.61	14.20	25.26	41.25	35.45	44.42	25.14	23.94
Plant 13	CM						4.26	11.26	17.43	15.62
Plant 1	CM	12.4	11.53	13.49	10.54	15.20	17.53	14.69	13.04	14.19
Plant 6	S			9.15				11.03		
Plant 26	S									
Plant 24	S		32.78						11.74	5.17
Plant 7	S		4.86							

of PCDD/F, in sewage sludges from Catalanian WWTPs according to the recommendations stated in the Working document on sludge and therefore with the current European waste management strategies (EC, 2000).

2. Methods

About 10 g of dried sample were spiked with 10 µl of a ^{13}C -PCDD/F mixture (EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada) and Soxhlet extracted with 400 mL toluene for 24 h. Purification was based on solid–liquid adsorption chromatography by means of an automated system (Power Prep™, FMS, Inc, MA, USA). The clean-up procedure consists of a sequential array of the three different Teflon prepacked columns: multilayer silica, alumina and PX-21 carbon adsorbents, respectively (FMS Inc, Boston, USA). Instrumental analysis was performed on a high resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS) operated in the SIM mode at 10000 resolving power (10% valley definition) and using the isotopic dilution as the quantification method. All analyses were performed on a Agilent gas chromatograph fitted with a 40 m × 0.18 mm i.d. × 0.18 µm film thickness DB-5 ms fused silica column (J&W Scientific, CA, USA) connected through a heated transfer line kept at 280 °C to a Micromass Ultima NT high resolution mass spectrometer (Abad et al., 2005).

2.1. Quality assurance

The analytical procedure used in this work has been completely tested by the analysis of the only available certified reference material (CRM-677), as well as analyzing blank samples covering to whole analytical process and paying special attention to the unequivocal identification of the target compounds and their analytical recoveries. In the same way, our Laboratory has successfully participated in international inter-laboratory exercises (i.e. the ones organized by the Orebro University) during the last decade. Finally, as a result of the accreditation process carried out in the last months the uncertainty of our measurements was 13%.

3. Results and discussion

The present study as a continuation of a previous work (Abad et al., 2005) started at December 2003 and finished with the most recent data collected by our group in April 2006. Main characteristics of the plants evaluated in this work and the regions where they are located are shown in Table 1. Eighty eight samples have been collected during this period and as shown in Table 2 a great effort have been made in the last

sampling campaigns in order to evaluate the most important plants in Catalonia. Three different although related matrices were evaluated in this study: raw sludge (S), thermal dried (TD) and composted sludge

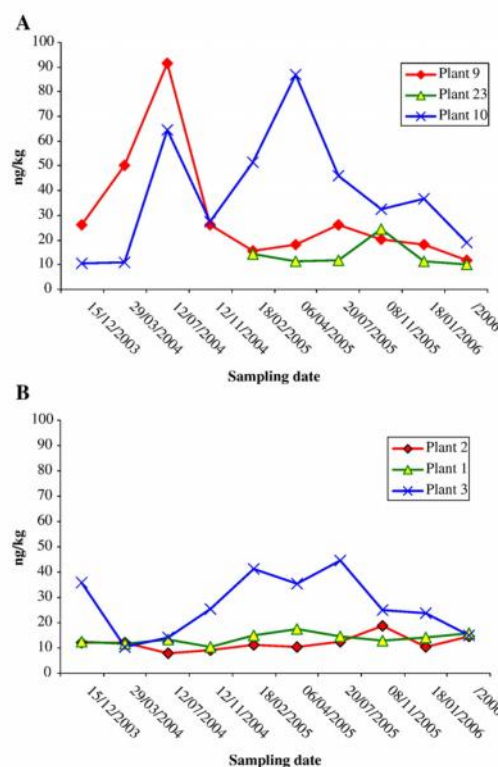


Fig. 1. A. Time trend of thermal dried sludge samples taking in the most important plants in Catalonia. B. Time trend of composted sludge samples taking in the most important plants in Catalonia.

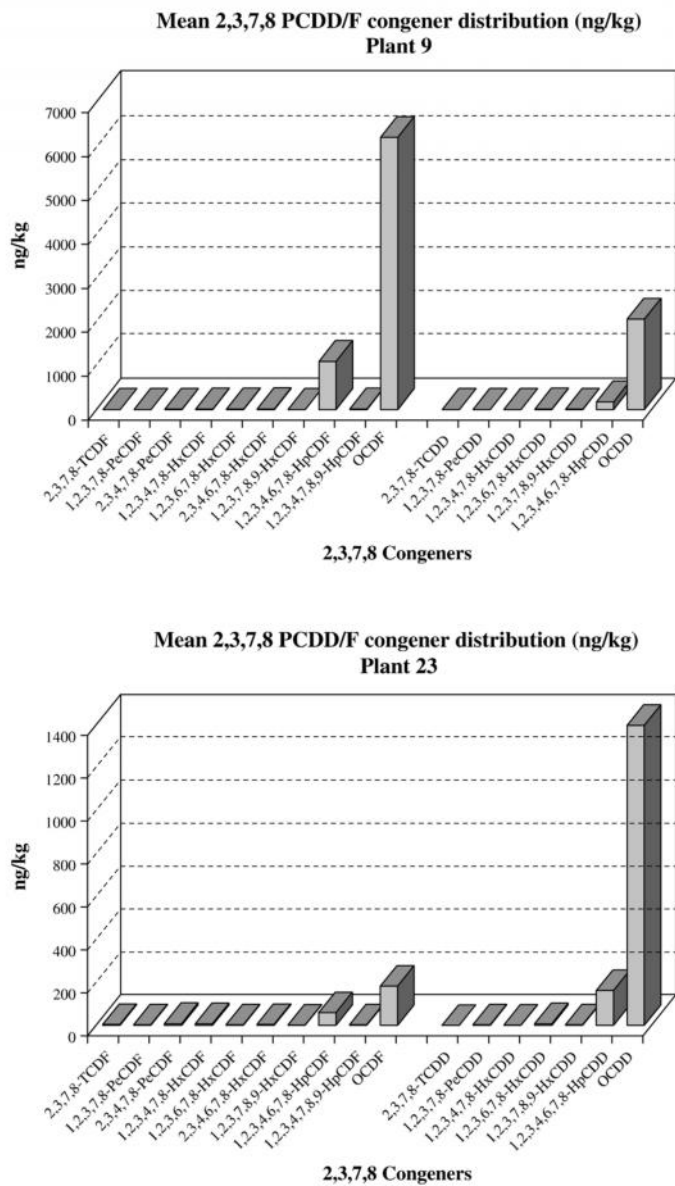


Fig. 2. 2,3,7,8 PCDD/F congener distribution (ng/kg) in thermal dried samples.

(CM) with the two latter ones being more analyzed due to their use or the possibility to be used in agriculture. The first impression after a quick look to the Table 2 is that PCDD/F I-TEQ levels in sewage sludge samples from Catalan WWTP as well as thermal dried and composted sludge analyzed in this survey are lower than the 100 ng/kg I-TEQ limit suggested by the Working Document on Sludge (EU, 2000).

A deep data analysis shown in Table 2 reveals that the PCDD/F concentrations found in the six raw sludges analyzed in this work were at the same range of the values detected in the previous one with the

exception of the sludges from plant 9 that has not been included in this study. The maximum concentration was 32.78 ng I-TEQ/kg which is far from the recommended limit. On the other hand, composted sludges presented, in general, lower concentrations than TD samples (4.26 to 44.42 ng I-TEQ/kg) probably because of the solid dilution originated after the composting process (biological decomposition of the organic constituents of wastes under controlled conditions) when other materials such as pine barks are mixed with the sludge. Nevertheless, the global dilution of the sludge would happen if the addition of such

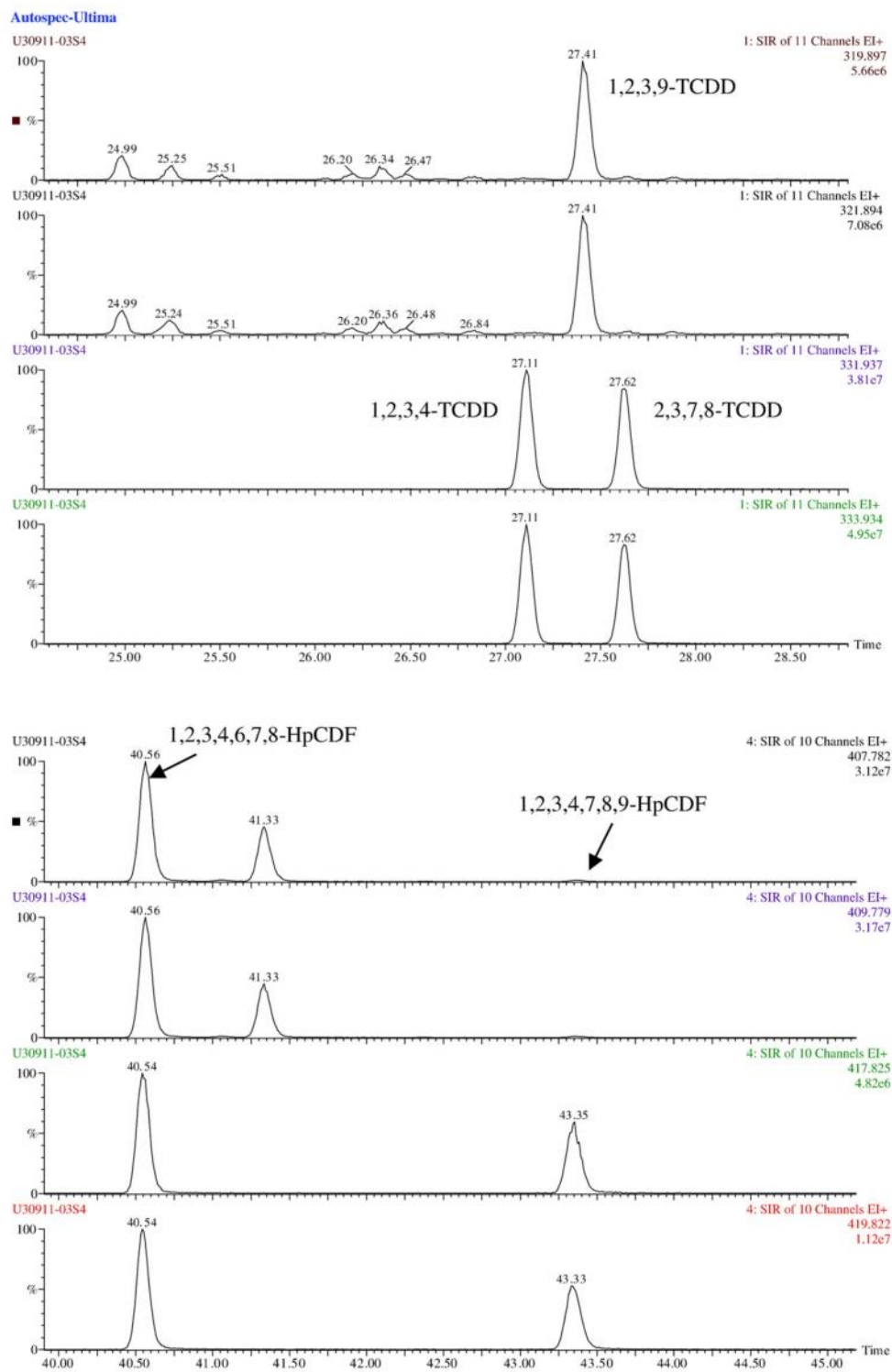


Fig. 3. Tetra-chlorinated dioxin and hepta-chlorinated furan windows.

external matter is much higher than the organic material reduction that takes place during composting. In that case, mass balance of the composted sludge would yield a diluted product.

In contrast, the highest concentrations were determined in the thermal dried sewage sludge samples reaching 91.7 ng I-TEQ/kg (Plant 9), a value which is much closed to the above-mentioned limit. The concentrations found in this study are similar to the recently reported in a survey carried out in China by Dai et al. (2007) where ranged between 3.47 and 88.24 ng I-TEQ/kg. This fact may be explained by the formation of PCDD/F during the thermal treatment of the sludge. In this sense, Balzer and Pluschke (1994) reported a mean enrichment factor of 3.21 (expressed in TEQ units) during the thermal treatment.

However, a downward trend is clearly appreciated when this data is compared to the results reported in the previous paper (Abad et al., 2005) corresponding to 2001–2003 period (Fig. 1). CM and TD samples presented the same median values (14.2 ng I-TEQ/kg) indicating that in

general, similar concentrations occurred in these two matrices and confirming that highest values detected were specific ones and maybe due to the logic variations produced in an industrial process affected by the variability of the influents. In the sense, the median expresses with a better accuracy the overall results since is less sensitive to the extreme values.

The overall PCDD/F profile found in the different samples analyzed in this survey is characterized by a dominant OCDD followed by the OCDF and in third and fourth places the 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD and the 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, respectively. This profile was similar to the one reported by our group in the previous study carried out from 2001 to 2003 (Abad et al., 2005) as well as by other authors in sludge samples (Stevens et al., 2001; Rappe et al., 1989; Koch et al., 2001; and Horstmann et al., 1993). In the same way, Cleverly et al. (1997) reported that this profile was also present in emissions from unleaded gasoline vehicles and diesel trucks as well as in technical pentachlorophenol (PCP) formulations. However, the analysis of the different congener

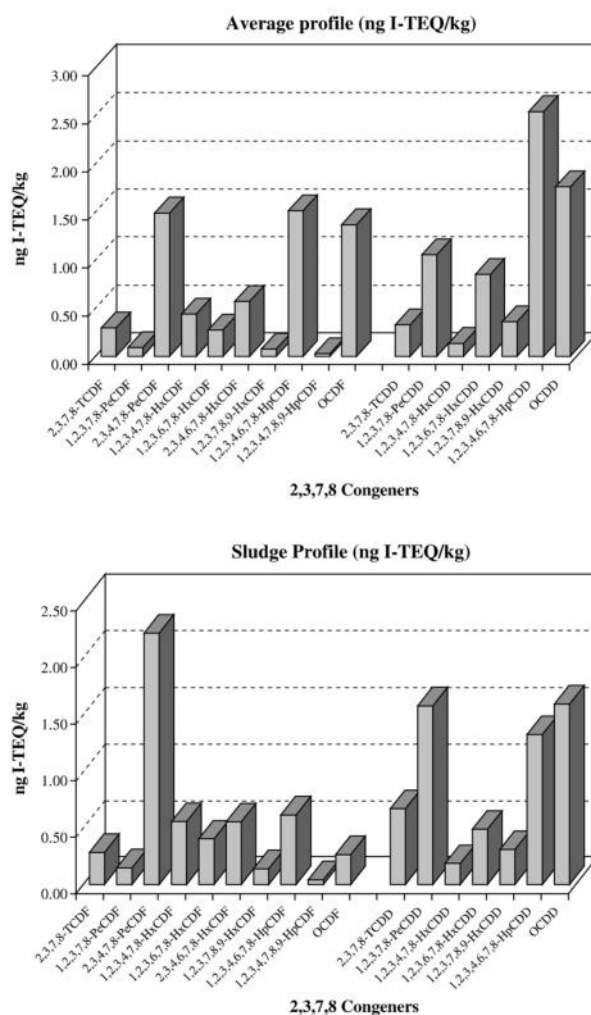


Fig. 4. 2,3,7,8 PCDD/F congener I-TEQ profiles.

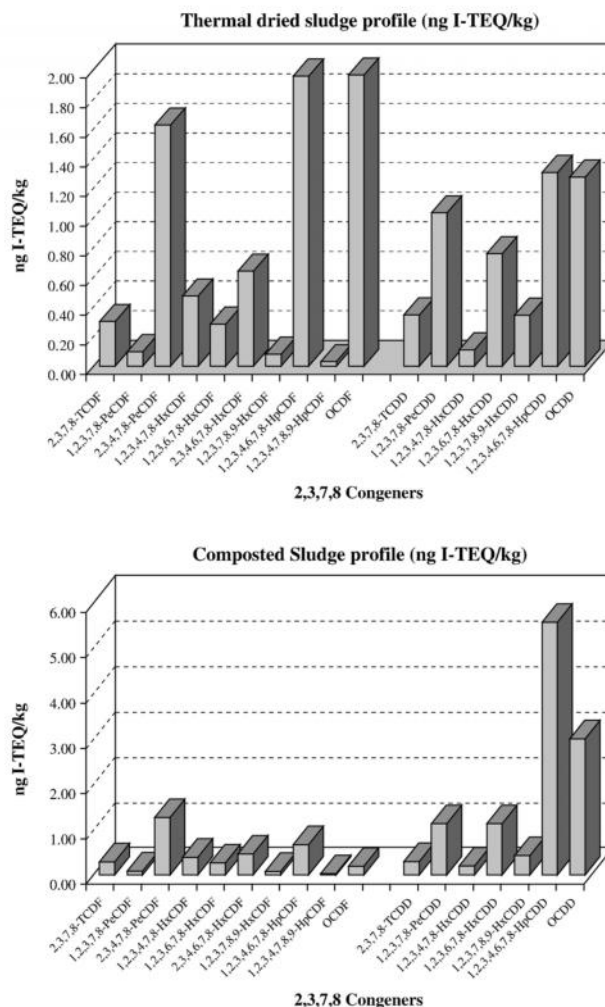


Fig. 4 (continued).

distributions obtained from the samples analyzed in this work confirmed that it corresponds to the majority of samples but the ones taken in thermal drying plants with industrial influents (Fig. 2). Plant 23 is one of the biggest WWTP in Europe and it was built for treating urban waste water from Barcelona city while Plant 9 and Plant 10 receive urban and industrial influents. In these two latter plants the profiles were dominated by the OCDF followed by OCDD and the 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. This kind of profile was found by Dalla Valle et al. (2003) in sediments samples collected in the Venice Lagoon (Italy) and they called the OCDF as the marker of the lagoon industrial district. In 1997, very high levels of OCDF were found in this lagoon and linked to the ethylene dichloride (EDC) production (Fattore et al., 1997).

After a thorough examination of all sample chromatograms, some kind of fingerprint was observed in all of them independent of the sample type (Fig. 3). On the one hand, the tetrachlorinated-dioxin fragmentogram ($m/z=319.8970$) is characterized by the absence or a very low

concentration of the toxic congener (2,3,7,8-TCDD) and instead of this compound and just before its retention time, there is a predominant non-toxic dioxin in this window which could be the 1,2,3,9-TCDD (Martínez et al., 2006). On the other hand, the heptachlorinated-furan fragmentogram ($m/z=407.782$) is featured by a very high concentration of the 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF compared to the other toxic hepta-furan (1,2,3,4,7,8,9-HpCDF). In the middle of these target compounds there are first a non-toxic hepta-furan with a very low concentration and similar to the low concentrated toxic one and after that another non-toxic hepta-furan with approximately half of the 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF concentration. Unfortunately, these non-toxic compounds could not be identified because of the lack of analytic standards.

Nevertheless, the average I-TEQ profile of the samples presented an irregular form dominated by the 2,3,4,7,8 PeCDF and the hepta and octa chlorinated congeners (Fig. 4). However, the analysis of different sample profiles analyzed show that the influence of the congeners varies

significantly among each sample type. Raw and thermal dried sludges presented very similar profiles with the exception of 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF and OCDF. These two congeners were the most abundant in the I-TEQ profile of TD samples. This fact suggests a formation of these compounds during the thermal dewatering of the sludges.

Composted sludge present a completely different profile if compared to the other two matrices studied in this survey. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD and OCDD were the congeners that contribute the most to the toxicity of the sample. In these sense, formation of these two congeners were reported by Klimm et al., (1998) during semi anaerobic digestion of sewage sludge reaching a twofold increase in the concentration after 192 days.

From the dioxin point of view the sludges generated in Catalonia do not represent a threat for agriculture if they are applied as fertilizers. In any case, the dumping of sludges is banned by The Urban Waste Water Directive 91/271/EEC from 1998 (EU, 1991) and the incineration (Werther and Ogada, 1999) as alternative could be another source of contaminants emitted to atmosphere. That is why, comprehensive measures should be adopted in order to control and guarantee that sewage sludges could be used in agriculture without any risk to the human health.

Acknowledgements

Authors thank the excellent work of Mr. M.A. Adrados and Ms M.G. Martrat in the sample preparation (extraction and FMS purification), and J. Sauló for HRGC-HRMS analysis. We would also want to thank Dr. J. Saña for his comments during the elaboration of this paper and the Catalanian Water Agency (ACA) for providing the samples and financial support as well as for the authorization for publishing these data.

References

- Abad E, Martínez K, Planas C, Palacios O, Caixach J, Rivera J. Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere* 2005;61:1358–2369.
- Balzer W, Pluschke P. Secondary formation of PCDD/F during the thermal stabilization of sewage sludge. *Chemosphere* 1994;29:1889–902.
- Cleverly D, Schaum J, Schweer G, Becker J, Winter D. The congeners profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States. *Organohalogen Compd* 1997;32:430–5.
- Dai J, Xu M, Chen J, Yang X, Ke Z. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere* 2007;66:353–61.
- Dalla Valle M, Marcomini A, Sfriso A, Sweetman AJ, Jones KC. Estimation of PCDD/F distribution and fluxes in the Venice Lagoon, Italy: combining measurement and modelling approaches. *Chemosphere* 2003;51:603–16.
- Eljarrat E, Caixach J, Rivera J. Effects of sewage sludges contaminated with polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins dibenzofurans and biphenyls on agricultural soils. *Environ Sci Technol* 1997;31:2765–71.
- EU (European Union). Council directive on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture; 1986. 86/278/EEC.
- EU (European Union). Council directive concerning urban waste water treatment; 1991 (91/271/EC).
- EU (European Union). Implementation of Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment, as amended by Commission Directive 98/15/EC of 27 February 1998. Summary of measures implemented by the Member States and assessment of the Information received pursuant to Article 17 and 13 of the Directive. Report from the Commission. COM (98) 775 final, 15.01.1999.
- EU (European Union). Working document on sludge, 3rd draft; 2000.
- Fattore E, Benfenati E, Mariani G, Fanelli R, Evers EH. Patterns and sources of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sediments from the Venice Lagoon, Italy. *Environ Sci Technol* 1997;31:1777–84.
- Fiedler H. Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment. *Chemosphere* 1996;32:55–64.
- Fytli D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—a review, renewable and sustainable energy reviews. In press.
- Horstmann M, McLachlan MS, Reissinger M. Investigation of the origin of PCDD/F in municipal sewage sludge. *Chemosphere* 1993;27:113–20.
- Klimm C, Schramm KW, Henkelmann B, Martens D, Kettrup A. Formation of octa- and heptachlorodibenzo-*p*-dioxins during semi anaerobic digestion of sewage sludge. *Chemosphere* 1998;37:2003–11.
- Koch M, Knoth W, Rotard W. Source identification of PCDD/Fs in a sewage treatment plant of a German village. *Chemosphere* 2001;43:737–41.
- Langenkamp H, Marmo L, editors. Workshop on Problems Around Sludge—Proceedings. European Commission, Joint Research Centre, EUR 19657 EN; 2000.
- Martínez K, Abad E, Rivera J. Surveillance programme on dioxin levels in soils in the Campo de Gibraltar (Southwest Spain). *Chemosphere* 2006;65:382–9.
- McLachlan MD, Horstmann M, Hinkel M. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sewage sludge: sources and fate following sludge application to land. *Sci Total Environ* 1996;185:109–23.
- Quass U, Fermann MW, Broker G. Steps towards a European dioxin emission inventory. *Chemosphere* 2000;40:1125–9.
- Snyder C. The dirty work of promoting “recycling” of America’s sewage sludge. *Int J Occup Environ Health* 2005;11:415–27.
- Stevens J, Green NJL, Jones KC. Survey of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges. *Chemosphere* 2001;44:1455–62.
- Rappe C, Kjeller LO, Anderson R. Analyses of PCDDs and PCDFs in sludge and ater samples. *Chemosphere* 1989;19:13–20.
- Renner R. Sewage sludge, pros & cons. *Environ Sci Technol* 2000;34:430A–5A.
- Ristić G. Basic indicators of integrated solid waste management. *Facta Universitatis. Series: Work Living Environ Prot* 2005;2:383–92.
- Werther J, Ogada T. Sewage sludge combustion. *Prog Energy Combust Sci* 1999;25:55–116.

3.4. Diagnóstico ambiental del Campo de Gibraltar: PCDD/Fs en suelos

El presente apartado está dirigido a realizar un diagnóstico de la posible contaminación por dioxinas y furanos en los suelos del Campo de Gibraltar (Cádiz), así como establecer una relación entre los niveles de PCDD/Fs encontrados en las muestras analizadas, con la alta incidencia de patologías cancerígenas detectadas en esta región en los estudios llevados a cabo por el profesor Joan Benach. En las regiones de Huelva, Sevilla y Cádiz, donde solo vive el 8% de la población española, se acumula el 33% de las zonas con mayor riesgo de mortalidad en España. En la provincia de Cádiz el 50% de las zonas son de alto riesgo y en Huelva, el 40% lo son para los hombres. Según sus datos, en las tres provincias destaca el riesgo de sufrir cáncer de pulmón, enfermedad isquémica de corazón, enfermedades cerebrovasculares, diabetes y cirrosis (Benach y cols., 2001, Benach y cols., 2003).

El conocimiento de estos datos desencadenó la puesta en marcha de varios proyectos de diagnóstico ambiental en la provincia de Huelva y en el Campo de Gibraltar. Las actuaciones vinculadas a estos proyectos abarcaban la determinación de varios parámetros como metales, contenido de material particulado en el aire (PM₁₀ y PM_{2,5}), compuestos organoclorados, contaminación acústica, etc. Nuestro laboratorio participó analizando dioxinas y furanos en muestras de suelos del Campo de Gibraltar como se muestra en el artículo científico *“Surveillance programme on dioxin levels in soils in the Campo de Gibraltar (Southwest Spain)”* que se presenta a continuación.

3.4.1. Artículo científico: “Surveillance programme on dioxin levels in soils in the Campo de Gibraltar (Southwest Spain)”

Karell Martínez, Esteban Abad, Josep Rivera

Chemosphere 65, 382–389, 2006



Surveillance programme on dioxin levels in soils in the Campo de Gibraltar (Southwest Spain)

Karell Martínez, Esteban Abad, Josep Rivera *

Mass Spectrometry Laboratory, Department of Ecotechnologies, IIQAB-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain

Received 17 October 2005; received in revised form 6 February 2006; accepted 7 February 2006
Available online 27 March 2006

Abstract

The results of an epidemiologic study undertaken by the Spanish Council for Scientific Research (CSIC) after commission by the Spanish Parliament indicated that Huelva and Cádiz were the zones in Andalusia with elevated risk of cancer. A 6% (women) and 10% (men) cancer mortality excess was observed with respect to the other six Andalusian provinces. Huelva and Cádiz are located in the south-western region of Spain, and are characterized by a strong industrial activity concentrated in several industrial sites. This situation led to two environmental surveys in these areas, in which the presence of dioxins was studied among other parameters.

A PCDD/F assessment in soils of the Campo de Gibraltar (Cádiz) was carried out from June 2003 to June 2004. A total of 20 samples were collected in this study divided in two sampling campaigns. The first 10 samples were taken in locations affected by high industrial activity zones as well as in landfills (hotspots). The rest of the samples were collected in areas that were not expected to be contaminated, such as agricultural zones and forests.

I-TEQ values of the samples ranged from 0.26 to 15.08 ng/kg dm. In all, 85% of the samples were below the limit of 5 ng I-TEQ/kg I-TEQ concentrations of three samples only surpassed this limit. These zones corresponded to a landfill, a quarry used for dumping chemical product containers and a sample from the sewage system of the industrial site. These sites were used neither for agricultural nor for public purposes.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: PCDD/F; Dioxins; Soil; Campo de Gibraltar; Contamination

1. Introduction

In 1998 a group of citizen of Huelva (Andalusia, Spain) founded an association called "Citizen Collective for Huelva Decontamination" with the aim of requesting public authorities to investigate the effects of the contaminants and wastes of the local industries on health of the people living in that region. This request was considered in the Spanish Parliament and it commissioned a report on this issue from the Spanish Superior Council of Scientific Research.

The results of the report pointed out that Huelva and Cádiz were the zones with a higher risk of cancer in Andalusia. The risk average in this Autonomous Community

was nearly 20% higher than in the rest of Spain (Benach et al., 2001, 2003). A 6% (women) and 10% (men) cancer mortality excess was observed with respect to the other Andalusian provinces.

These facts initiated two research projects studying the environmental situation of the Ría de Huelva and Campo de Gibraltar (Cádiz) areas, which are characterized by a high industrial activity. Different parameters were measured during the studies, such as metals (Cu, Cd, Zn, Pb and Hg), air particulate material (PM₁₀ and PM_{2.5}), acoustic contamination and organochlorine compounds (PAH, PCBs and PCDD/Fs). The results of the Huelva survey (Bordajandi et al., 2004) revealed that all contaminants measured in food samples presented concentrations below the European regulations except the PCDD/Fs in some meat samples.

* Corresponding author. Tel.: +34 93 400 61 67; fax: +34 93 204 59 04.
E-mail address: jraeco@iiqab.csic.es (J. Rivera).

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) are some of the persistent organic pollutants (POPs) listed in the Stockholm Convention (UNEP, 2001). They comprise a group of 210 congeners (75 PCDDs and 135 PCDFs) 17 of which (the 2,3,7,8-chlorinated congeners) are of scientific and public interest due to their toxicity and their potential effects on human health. This is mainly due to their persistence and bioaccumulative behavior in the environment and food chain.

PCDD/Fs are released to the atmosphere from different sources, such as combustion processes (especially waste incinerators), metallurgical processes (mainly iron and steel), chemicals manufacturing (production of pentachlorophenol and herbicides), paper and pulp processing and road traffic (UNEP, 1999). Other diffuse sources are the long-range transport of toxic compounds in the atmosphere and with sea currents, fishery products (Roots et al., 2003) and run-off or leaching from landfills and agricultural lands.

The soil is the major environmental reservoir of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the terrestrial environment. Some estimations conclude that this environmental compartment contains the vast majority (>90%) of the total environmental burden of polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PCDD/Fs in the UK (Cousins and Jones, 1998). Nevertheless, there is evidence indicating that whereas the soil can be a source of some lighter PAHs to the atmosphere, it acts as a long term reservoir for compounds which are highly hydrophobic ($K_{ow} \geq 5.5$) and have low vapour pressure (10^{-6}) such as the heavier PAHs and the PCDD/Fs (Cousins and Jones, 1998). This fact is confirmed in Vietnam where after several decades the TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin) present in the Agent Orange is still contaminating soils and constitutes a great threat to human health (Dwernychuk et al., 2002).

Atmospheric deposition is the main factor responsible for the vast majority of PCDD/Fs entering soils. Releases of PCDD/Fs to land occur through the disposal of fly ashes and dusts from gas cleaning devices associated with combustion and industrial plants, as well as disposal of unwanted chemicals, sludges from effluent treatment and other contaminated wastes, etc (AEAT, 1999). In this way, an interesting study carried out by Welsch-Pausc and McLachlan (1998) in a German dairy farm indicated that roughly 15% of the total annual deposition is captured by feed crops, while the remaining 85% is transferred directly to the soil.

The relationship between dioxin and cancer was established by the International Agency for Research on Cancer (IARC) in 1997 when categorised TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin) as a “known human carcinogen”. The principal way of human exposure to dioxins is the diet since more than the 90% of these compounds come from contaminated foods (Sweetman et al., 2000) mainly meat, dairy products, and fish.

The transfer of PCDD/Fs from contaminated soils to the food chain has been confirmed by several authors and can

occur by different ways. The intake of vegetation and roughages by livestock and the soil they ingest along with the vegetation is a primary source of these pollutants in the food chain (Fries, 1995a,b). Ingestion of contaminated grains and forage were estimated to account for 70% and 79% of the total daily intake of PCDD/Fs in beef and dairy cattle, respectively (Travis and Hattemer-Frey, 1991). On the other hand, dioxins may migrate from the soil to the groundwaters adsorbed on soil particles and consequently to pond, lakes and seas, affecting fishes and birds that constitute part of the human diet (Dwernychuk et al., 2002).

The aim of this survey was to determine the levels of PCDD/Fs in different soils of the Campo de Gibraltar and investigate the possible effects of the industries, traffic and diffuse sources on the concentration of these contaminants in soil samples collected in the entire zone.

2. Materials and methods

2.1. Sampling

The study was divided in two stages. On the one hand, the goal was to obtain information on the levels of PCDD/Fs in sites affected by high industrial activity zones as well as in landfills (hotspots). On the other hand, the study was also focused on areas that were not expected to be contaminated, such as agricultural zones and forests. Twenty topsoil samples were taken in Campo de Gibraltar in order to carry out a PCDD/F survey of the zone. Fig. 1

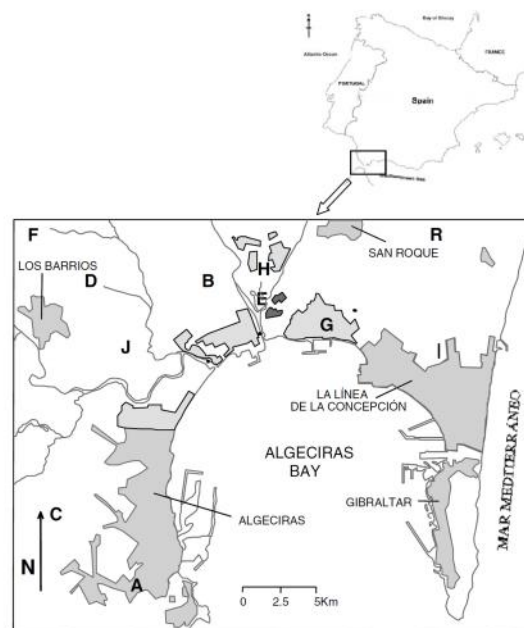


Fig. 1. Map of the zone reflecting the hotspot sampling points.

Table 1
Samples analyzed for the Campo de Gibraltar environmental survey

Sample point	Zone	Features	Sampling date
<i>First sampling campaign</i>			
A	Quarry	Pasture and grass	June/2003
B	Landfill	Petrochemical wastes, gramineous	June/2003
C	Landfill	Inert wastes	June/2003
D	Landfill	–	June/2003
E	Brook sediment	Petrochemical site	June/2003
F	Landfill	Industrial site	June/2003
G	Sewer system sludge	Petrochemical site	June/2003
H	Petrochemical Industry	–	June/2003
I	Landfill	Urban wastes	June/2003
J	Old landfill	–	June/2003
<i>Second sampling campaign</i>			
K	Forest	Former corn oak reforested with pine	June/2004
L	Forest	Weeds, Spurge flax	June/2004
M	Forest	Ferns	June/2004
N	Forest	White heather	June/2004
O	Forest	Ferns, Corn oaks, bushes	June/2004
P	Forest	Corn oak, White heather	June/2004
Q	Urban	Pasture and leguminous plants	June/2004
B	Landfill	Petrochemical wastes, gramineous	June/2004
R	Landfill	Fire rests,	June/2004
A	Quarry	Pasture and grass	June/2004

presents a map of the zone and Table 1 summarizes the information of the samples collected for this study.

2.2. Analytical procedure

The PCDD/F determinations carried out in this study have been performed following the minimum requirements of the EPA method 1613 (US-EPA, 1994) that uses the isotope dilution procedure for identification and accurate quantification of the 2,3,7,8 PCDD/F congeners.

2.2.1. Sample pre-treatment

Soil samples were air-dried in a fume hood overnight after removing roots, grasses and stones. Next, they were sieved with the help of a mortar to obtain 1 µm sized particles.

2.2.2. Extraction and clean-up

About 25 g of the dried samples were weighted and spiked with 10 µl of a ^{15}C -labeled PCDD/PCDFs solution (EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada) dissolved in 15 ml of acetone. The PCDD/PCDFs were extracted from the sample by Soxhlet with 400 ml of toluene (Merck, Germany) for 24 h. The organic extract was concentrated in a rotary evaporator (Büchi, Switzerland) to 1–2 ml approximately. The toluene was removed by adding 100 ml of hexane (Merck, Germany) and concentrated again to 2–3 ml. The resulting extract was then filtered through a 1 µm PTFE filter into a tube.

The clean-up step was performed using the automated solid phase extraction (SPE) system Power PrepTM (FMS, Inc, MA, USA). The clean-up procedure (Abad et al., 2000) consists of a sequential array of three different Teflon preppacked columns: multilayer silica, alumina and PX-21 carbon, respectively (FMS Inc, Boston, USA). Purified extracts were concentrated first in a rotatory evaporator and next under a gentle nitrogen current until dryness. At this point the internal syringe standard (EPA-1613ISS, Wellington Laboratories, Canada) was added to the vial.

2.2.3. Instrumental analysis

Instrumental analysis was carried out by high resolution gas chromatography (HRGC) coupled to high resolution mass spectrometry (HRMS) on a HP6890 gas chromatograph (Agilent Technologies, CA, USA) equipped with a GC-PAL autosampler (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland) and a DB-5 ms (J&W Scientific, CA, USA) fused silica capillary column (40 m length \times 0.18 mm i.d., 0.18 µm film thickness). The temperature of the injector port was set at 280 °C and the helium flow rate was 1 ml/min. The temperature program was as follows: 140 °C initial (hold for 1 min), then increased at a rate of 20 °C/min until 200 °C (hold for 1 min) and finally increased at a rate of 5 °C/min to 310 °C (hold for 6 min). The column was connected, through an interface kept at 280 °C to an Autospec Ultima NT high resolution mass spectrometer (MS) (Micromass, Manchester, UK). The MS was operated in Positive Electron Impact (EI+) mode with ionization energy of 40 eV in SIM mode and 10000 resolution power (10% valley). The trap current was set at 600 µA and the ion acceleration voltage at 8000 V. Perfluorokerosene (PFK) was used as mass calibrant.

2.2.4. Quantification

The isotope dilution method was used to quantify the target compounds. In summary, a congener is identified if there is a simultaneous response of the two exact m/z monitored (M and/or $M + 2$ and $M + 4$) within two seconds and relative to its corresponding internal standard. The analytical process is controlled from the beginning by adding $^{15}\text{C}_{12}$ -labeled 2,3,7,8-PCDD/Fs (LCS standard solution, Wellington, Canada) prior to extraction which allows to correct the recovery of the method for each sample as well as the quantification of the native analytes; only two congeners (1,2,3,7,8,9-HxCDD and OCDF) have to be cross-quantified. $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD and $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD were used as instrument internal standard as well as for calculating the recovery of the labeled compound added before the extraction. Relative response factors (RRFs) obtained from the calibration curve were used to determine the target compound concentration in the samples.

2.2.5. Quality criteria

The overall reliability of the analytical procedure was assured by means of the use of labeled compounds as well

as by the analysis of blank samples representative for the whole analytical procedure. In addition, a special attention was paid to an accurate gas chromatographic separation of the congeners, the sensitivity of the instrument and its resolution power (kept at 10000, 10% valley) and the recovery rates. Finally, a successful participation of our laboratory in prestigious international inter-laboratory exercises during the last decade, and the analysis of certified reference

materials (CRMs) such as CRM 529, 530, 615, 490 and 677 guarantee the results presented here.

3. Results and discussion

At the moment in Europe there is no Directive that establishes PCDD/F concentrations or I-TEQ values in soil in order to regulate the possible uses of a soil. However, the

Table 2

Summary of the first sampling campaign PCDD/F results expressed as ng/kg dm for the individual congeners and ng I-TEQ/kg dm f the samples

Name	Sampling sites (ng/kg dm)									
	A conc.	B conc.	C conc.	D conc.	E conc.	F conc.	G conc.	H conc.	I conc.	J conc.
2,3,7,8-TCDF	0.67	0.02	0.05	0.19	0.09	0.04	0.98	0.02	0.05	0.11
1,2,3,7,8-PeCDF	0.17	0.01	0.01	0.06	0.02	0.01	0.49	0.01	0.01	0.01
2,3,4,7,8-PeCDF	2.45	0.12	0.24	1.29	0.37	0.13	3.11	0.05	0.22	0.23
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.41	0.03	0.03	0.17	0.05	0.02	1.46	0.03	0.04	0.01
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.39	0.02	0.03	0.16	0.06	0.01	0.55	0.03	0.03	0.01
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.35	0.02	0.03	0.22	0.06	0.01	0.30	0.03	0.03	0.01
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.33	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.34	0.01	0.01	0.003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.19	0.01	0.01	0.06	0.05	0.01	0.31	0.01	0.02	0.003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.02	0.001	0.004	0.004	0.003	0.001	0.04	0.00	0.002	0.0003
OCDF	0.01	0.001	0.001	0.003	0.01	0.001	0.04	0.00	0.001	0.0003
2,3,7,8-TCDD	0.38	0.02	0.05	0.27	0.003	0.03	0.30	0.03	0.03	0.02
1,2,3,7,8-PeCDD	0.73	0.04	0.07	0.40	0.12	0.03	0.68	0.03	0.06	0.02
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.15	0.01	0.01	0.05	0.02	0.01	0.13	0.01	0.01	0.00
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.44	0.01	0.05	0.12	0.07	0.01	0.25	0.01	0.03	0.01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.25	0.01	0.04	0.08	0.05	0.01	0.24	0.04	0.04	0.02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.70	0.02	0.02	0.08	0.11	0.01	0.49	0.06	0.05	0.01
OCDD	0.47	0.02	0.01	0.03	0.09	0.01	0.30	0.06	0.06	0.01
I-TEQ (PCDF)	4.976	0.22	0.41	2.19	0.71	0.23	7.60	0.19	0.39	0.38
I-TEQ (PCDD)	3.117	0.12	0.25	1.03	0.46	0.11	2.39	0.24	0.28	0.09
I-TEQ total (PCDD + PCDF)	8.09	0.34	0.66	3.22	1.17	0.33	9.99	0.42	0.67	0.47

Table 3

Summary of the second sampling campaign PCDD/F results expressed as ng/kg dm for the individual congeners and ng I-TEQ/kg dm of the samples

Name	Sampling sites (ng/kg dm)									
	K conc.	L conc.	M conc.	N conc.	O conc.	P conc.	Q conc.	B conc.	R conc.	A conc.
2,3,7,8-TCDF	0.011	0.016	0.070	0.074	0.037	0.051	0.023	0.206	0.014	0.054
1,2,3,7,8-PeCDF	0.005	0.007	0.027	0.021	0.012	0.019	0.010	0.158	0.004	0.030
2,3,4,7,8-PeCDF	0.049	0.101	0.328	0.300	0.144	0.259	0.106	2.095	0.044	0.155
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.009	0.044	0.060	0.040	0.026	0.059	0.015	0.738	0.014	0.023
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.031	0.032	0.054	0.054	0.036	0.047	0.015	0.518	0.013	0.030
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.010	0.032	0.051	0.047	0.027	0.050	0.017	0.319	0.011	0.039
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.018	0.011	0.013	0.017	0.009	0.025	0.008	0.127	0.006	0.013
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.003	0.014	0.017	0.012	0.007	0.017	0.005	0.191	0.005	0.011
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.001	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.034	0.001	0.003
OCDF	0.000	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.000	0.033	0.001	0.001
2,3,7,8-TCDD	0.029	0.031	0.036	0.040	0.031	0.026	0.035	0.549	0.170	0.041
1,2,3,7,8-PeCDD	0.045	0.033	0.090	0.026	0.052	0.077	0.033	1.148	0.073	0.085
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.007	0.008	0.021	0.021	0.010	0.023	0.009	0.233	0.009	0.012
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.101	0.014	0.044	0.058	0.022	0.023	0.016	0.630	0.009	0.012
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.094	0.012	0.031	0.082	0.021	0.007	0.018	0.573	0.011	0.012
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.004	0.011	0.027	0.021	0.014	0.026	0.015	3.145	0.007	0.012
OCDD	0.003	0.006	0.022	0.011	0.008	0.025	0.007	4.384	0.005	0.005
I-TEQ (PCDF)	0.138	0.26	0.62	0.57	0.30	0.53	0.20	4.42	0.11	0.36
I-TEQ (PCDD)	0.283	0.11	0.27	0.26	0.16	0.21	0.13	10.66	0.28	0.18
I-TEQ total (PCDD + PCDF)	0.42	0.37	0.90	0.83	0.46	0.74	0.33	15.08	0.39	0.54

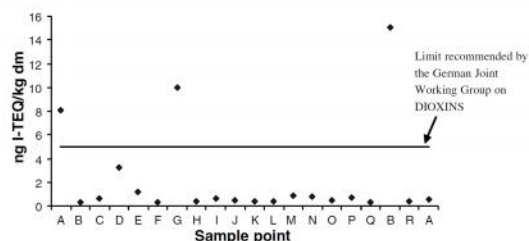


Fig. 2. PCDD/F I-TEQ results (ng/kg dm) found in the Campo de Gibraltar samples compared to the 5 ng I-TEQ/kg dm limit recommend by the German Joint Working Group on DIOXINS.

recommendations made by the German Joint Working Group on DIOXINS (Bassler, 1994) constitute a reference in this matter. This group defined a PCDD/F I-TEQ scale related with the use of the soil. The limit that permits its use for agricultural purposes was set at 5 ng I-TEQ/kg dm.

Results of the first and second soil sampling campaign, expressed as individual congener concentration and I-TEQ of the samples, are summarized in Tables 2 and 3, respectively. The I-TEQ values of the samples ranged from 0.26 to 15.08 ng/kg dm. In all 85% of the samples were below the limit of 5 ng I-TEQ/kg dm (Fig. 2).

Nevertheless, I-TEQ values of the samples collected in locations A and G were higher than this limit. Site A is a

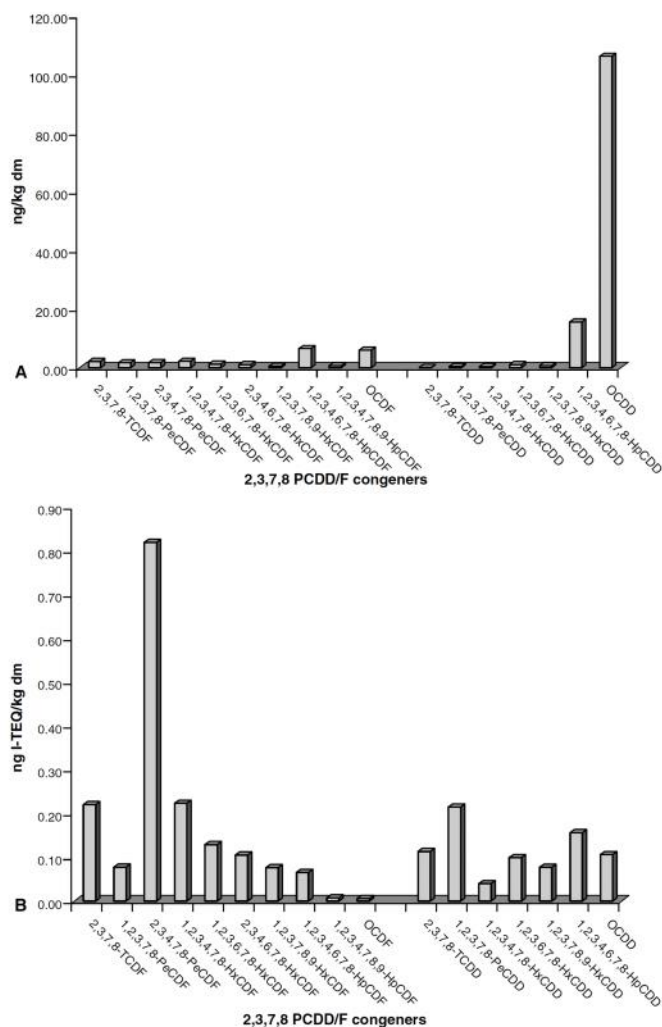


Fig. 3. Average 2,3,7,8-PCDD/F congener profile in soils from the Campo de Gibraltar. (A) Concentration profile; (B) I-TEQ profile.

quarry that had been used for dumping chemical product containers, and site G belongs to the sewage system of the Campo de Gibraltar industrial estate. The third sample, taken in the second sampling campaign, which surpassed the above-mentioned limit, represented a landfill. Omitting these 3 samples the I-TEQ levels of the samples ranged from 0.33 to 3.2 with a median value of 0.47 ng I-TEQ/

kg dm. These PCDD/F soil concentrations are very low and therefore can be considered as background levels. They are similar to levels reported in previous works in Spain (Eljarrat et al., 2001), Austria (Boos et al., 1992), UK (Creaser et al., 1989) and Korea (Kim et al., 2003).

Campo de Gibraltar is a zone with an important industrial activity including oil and energy companies as well as

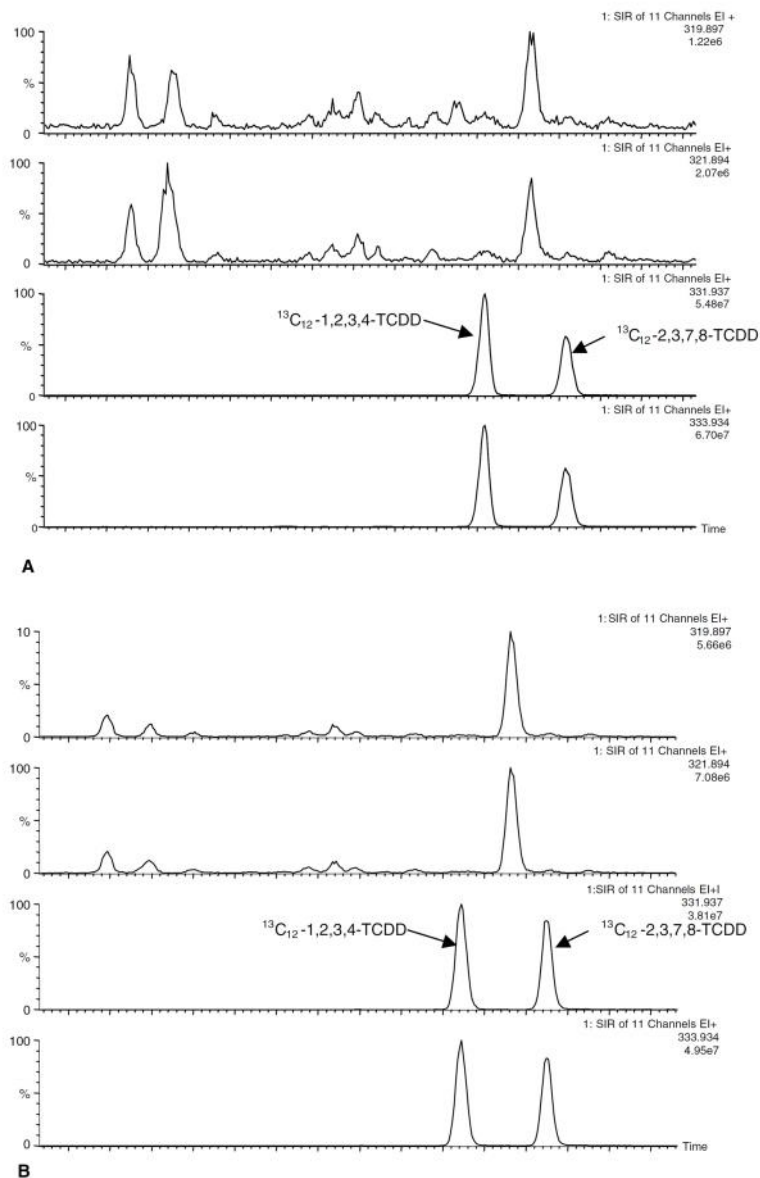


Fig. 4. HRGC-HRMS (EI)-SIR chromatogram of TCDD of one of the sample with PCDD/F concentration higher than the 5 ng I-TEQ/kg dm limit (A) and of typical sludge sample (B).

polymer production and steel industries. There is no waste incineration in the region and therefore this emission source, responsible for approximately 70% of the PCDD/F emission to the atmosphere all over the world (UNEP, 1999) can be excluded. However, the presence of an important steel industry producing thousands of tones per year could be a potential PCDD/F emission source. But, judged by the background levels found in this zone this industry is not affecting the concentrations of PCDD/F in the surrounding soils.

On the other hand, the absence of a waste incinerator may be the cause of the presence of several landfills in this region. Five samples from different landfills were analyzed. Results in I-TEQ were below 0.67 ng/kg dm. Nevertheless, the results obtained from the second samples taken at the points A and B were different when compared to the ones of the first sampling campaign (Tables 1 and 2). It could be attributed to a lack of homogeneity of the sampling zone as a consequence of the samples collected.

In the light of the results found in this study it is not possible to conclude that PCDD/Fs are responsible for the abnormal cancer incidence in this region of Andalusia. The PCDD/F concentrations detected do not represent a threat for the human health.

3.1. Soil sample 2,3,7,8 PCDD/F profile

Fig. 3 shows the 2,3,7,8 PCDD/F average profile of soil samples collected in the Campo de Gibraltar. Typically, in all samples analyzed in this survey the 2,3,7,8 PCDD/F profile was clearly dominated by the OCDD, contributing between 48% and 84% of the sum of PCDD/Fs. Also a dominance of the 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD was observed in all samples. The contribution of this congener ranged from 6% to 13%. The next most contributing congeners were 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF and OCDF, respectively.

This profile matches with an ambient air PCDD/F deposition one (Ogura et al., 2001; Guerzoni et al., 2004) indicating that ambient air deposition is the main source of these compounds in soils. In addition, similar profiles were found by Alcock et al. (1999) in an emission programme in UK regardless the PCDD/F emission source (incineration process, sinter plants, cement kilns, etc). On the contrary, profiles having the OCDF as second main contributor to the sum of PCDD/Fs were reported by Domingo et al. (2001) in soils samples taken in the vicinity of municipal solid waste incinerators (MSWI) of Tarragona and Constanti (Spain).

However, analyzing the sample patterns in depth some similarities have been found between the samples with I-TEQ levels higher than 5 ng/kg dm and general sludge samples previously analyzed by our group. Fig. 4A shows the HRGC-HRMS (EI)-SIR chromatogram of TCDD of one of the sample with a sludge similar pattern (Fig. 4B). One of the features of the sludge samples is the presence of a dominant peak just before the 2,3,7,8-TCDD retention time that is almost absent or has very low concentration.

As can be seen in Fig. 4A this peak is present in the sample from the Campo de Gibraltar and the target congener in this window is absent. Looking at the chromatographic behavior of this peak on this column, it seems that it corresponds to a non-toxic tetradoxin, particularly the 1,2,3,9-TCDD (Abad et al., 1997). Unfortunately, this fact could not be confirmed due to the lack of the corresponding standard.

Taking into account that in Campo de Gibraltar there are no incineration facilities, the dumping of the waste water treatment plant sludges could be the most likely way to get rid of them. In addition, this hypothesis is supported by the concentration and the pattern found in the sewer system sample, which was one of the three samples that surpassed the above-mentioned limit.

4. Conclusions

The majority of the samples (17) collected in Campo de Gibraltar presented I-TEQ values lower than the 5 pg I-TEQ/g reference limit. Only in 3 of the samples the I-TEQ value surpassed this limit. These samples were from zones representing a landfill, a quarry used for dumping chemical product containers and from the sewer system of the industrial estate, respectively. None of these sites are used for agricultural nor for public purposes. It can be concluded that there is no local cause for the PCDD/F contamination in Campo de Gibraltar soils and consequently these compounds are not responsible for the cancer occurrence in Campo de Gibraltar.

Acknowledgements

The authors wish to thank Mr. M.A. Adrados and Ms. G. Martrat for sample preparation and Mr. Jordi Sauló for the mass spectrometric analyses. In the same way, they thank the financial support of the Junta de Andalucía (Andalusia Government) and Dr. Juan Luis Ramos (project coordinator) as well as the group of Dr. José Julio Ortega from the Agrobiology and Natural Resources Institute of Seville for sampling.

References

- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., 1997. Application of DB-5 ms gas chromatography column for the complete assignment of 2,3,7,8-substituted polychlorodibenzo-*p*-dioxins and polychlorodibenzofurans in samples from municipal waste incinerator emissions. *J. Chromatogr. A* 786, 125–134.
- Abad, E., Sauló, J., Caixach, J., Rivera, J., 2000. Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *J. Chromatogr. A* 893, 383–391.
- AEAT-4703, 1999. Releases of dioxins and furans to land and water in Europe. Final Report issue 2, September 1999. European Commission, DG Environment.
- Alcock, R.E., Gemmill, R., Jones, K.C., 1999. Improvements to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme. *Chemosphere* 38, 759–770.

- Bassler, A., 1994. Regulatory measures in the Federal Republic of Germany to reduce the exposure of man and the environment to dioxins. *Organohalogen Compd.* 20, 567–570.
- Benach, J., Yasui, Y., Borrell, C., Rosa, E., Pasarín, M.I., Benach, N., Español, E., Martínez, J.M., Daponte, A., 2001. Atlas de mortalidad en áreas pequeñas en España (1987–1995). Universitat Pompeu Fabra, Barcelona.
- Benach, J., Yasui, Y., Borrell, C., Rosa, E., Pasarín, M.I., Benach, N., Español, E., Martínez, J.M., Daponte, A., 2003. Examining geographic patterns of mortality. The Atlas of mortality in small areas in Spain (1987–1995). *Europ. J. Public Health* 13, 115–123.
- Boos, R., Himsl, A., Wurst, F., Prey, T., Scheidl, K., Sperka, G., Gläser, O., 1992. Determination of PCDD and PCDF in soils samples from Salzburg, Austria. *Chemosphere* 25, 283–291.
- Bordajandi, L.R., Gomez, G., Abad, E., Rivera, J., Fernandez-Baston, M.M., Blasco, J., Gonzalez, M.J., 2004. Survey of persistent organochlorine contaminants (PCBs, PCDD/Fs, and PAHs), heavy metals (Cu, Cd, Zn, Pb, and Hg), and arsenic in food samples from Huelva (Spain): levels and health implications. *J. Agric. Food Chem.* 52 (4), 992–1001.
- Cousins, I.T., Jones, K.C., 1998. Air–soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. *Environ. Pollut.* 102, 105–118.
- Creaser, C.S., Fernandes, A.R., Al-Haddad, A., Harrad, S.J., Homer, R.B., Skett, P.W., Cox, E.A., 1989. Survey of background levels of PCDDs & PCDFs in UK soils. *Chemosphere* 18, 767–776.
- Domingo, J.L., Granero, S., Schuhmacher, M., 2001. Contener profiles of PCDD/Fs in soil and vegetation samples collected near to a municipal waste incinerator. *Chemosphere* 43, 517–524.
- Dwernychuk, L.W., Cau, H.D., Hatfield, C.T., Boivin, T.G., Hung, T.M., Dung, P.T., Thai, N.D., 2002. Dioxin reservoirs in southern Viet Nam – a legacy of Agent Orange. *Chemosphere* 47, 117–137.
- Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., 2001. Levels of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soil samples from Spain. *Chemosphere* 44, 1383–1387.
- Fries, G.F., 1995a. A review of the significance of animal food products as potential pathways of human exposures to dioxins. *J. Anim. Sci.* 73, 1629–1650.
- Fries, G.F., 1995b. Transport of organic environmental contaminants to animal products. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 141, 71–109.
- Guerzoni, S., Rossini, P., Molinaroli, E., Rampazzo, G., Raccanelli, S., 2004. Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil. *Chemosphere* 54, 1309–1317.
- IARC, 1997. International Agency for Research on Cancer. Monographs database. Polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins. <http://www.iarc.fr> and <http://193.51.164.11/htdocs/monographs/Vol69/dioxin.html>. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization.
- Kim, E.-J., Oh, J.-E., Chang, Y.-S., 2003. Effects of forest fire on the level and distribution of PCDD/Fs and PAHs in soil. *Sci. Total Environ.* 311, 177–189.
- Ogura, I., Masunaga, S., Nakanishi, J., 2001. Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink. *Chemosphere* 45, 1455–1462.
- Roots, O., Lahne, R., Simm, M., Schramm, K.-W., 2003. Dioxins in the Baltic herring and sprat in Estonian coastal waters. *Organohalogen Compd.* 62, 201–203.
- Sweetman, A.J., Alcock, R.E., Wittsiepe, J., Jones, K.C., 2000. Human exposure to PCDD/Fs in the UK: the development of a modeling approach to give historical and future perspectives. *Environ. Int.* 26, 37–47.
- Travis, C.C., Hattmer-Frey, H.A., 1991. Human exposure to dioxin. *Sci. Total Environ.* 104, 97–127.
- UNEP, 1999. Dioxin and furan inventories – national and regional emissions of dioxins and furans. UNEP Chemicals, Geneva, 100p.
- UNEP, 2001. Final act of the conference of plenipotentiaries on the Stockholm convention on persistent organic pollutants. Document: UNEP/POPS/CONF/4. Available from: <<http://irptc.unep.ch/pops>>.
- US-EPA, 1994. Method 1613: Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. October 1994, revision B. EPA 821-B-94-005.
- Welsch-Pause, K., McLachlan, M.S., 1998. Fate of airborne polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in an agricultural ecosystem. *Environ. Pollut.* 102, 129–137.

3.5. Discusión de resultados

3.5.1. Niveles de PCDD/Fs en fangos de depuradoras de interés agrícola

Los resultados de las 167 muestras analizadas en el marco del programa de control de fangos de depuradoras y matrices relacionadas (fangos deshidratados térmicamente, compost) llevado a cabo por nuestro laboratorio y el ACA durante el período 2001-2006, muestran una imagen representativa de la situación actual de los fangos generados en las depuradoras de aguas residuales catalanas en cuanto a los niveles de PCDD/Fs. La comparación con los niveles encontrados por otros autores (tabla 3.1) muestra que los valores determinados en las plantas que operan en Cataluña (tablas 2 de los artículos científicos, apartados 3.1.1 y 3.1.2) presentan concentraciones similares a las halladas en otros estudios tanto en Asia, Norteamérica y en Europa a excepción de algún episodio puntual de contaminación (Rappe y cols., 1998), donde fueron detectadas concentraciones de hasta 1270 pg I-ETQ/g. Cabe destacar que los valores más elevados se encontraron en las muestras provenientes de plantas con influentes mayoritariamente urbanos como por ejemplo las correspondientes a la Planta 9.

Como se observa en la tabla 1 (apartado 3.1.2) el segundo período de estos estudios se centró fundamentalmente en matrices tratadas para ser aplicadas como abonos agrícolas como el compost y los fangos deshidratados térmicamente las cuales representaron el 93% de las muestras analizadas. En la figura 3.1 se presentan las tendencias de los niveles de las muestras de compost, a partir de fangos de depuradoras, a los cuales se les realizó un control con una periodicidad mayor que al resto de matrices, debido a que es el producto final destinado a la agricultura. Entre las 4 instalaciones analizadas durante los 5 años del estudio, destaca la número 3 la cual parte de un valor cercano al límite de 100 pg I-ETQ/g muestra (EU, 2000) y aunque la tendencia de las concentraciones es descendente, sus valores son superiores al resto de instalaciones. Por su parte, las plantas 1, 2 y 13 presentan niveles del orden del 20% del valor límite. Por ende se puede afirmar que la aplicación en usos agrícolas de compost procedente de estas instalaciones, no parece presentar riesgo alguno de contaminación para los vegetales que se cultiven en los suelos que han sido fertilizados con ellos.

Tabla 3.1. Resumen de algunas de las concentraciones de PCDD/Fs en fangos de depuradoras publicadas en la literatura.

País	Año	Matriz	pg I-TEQ/g		Referencia
			media	intervalo	
Australia	2002 - 2006	fangos de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas y rurales	5,6*	1,2 – 15,3*	Clarke y cols., 2008
Canadá	1998 - 1999	fango de depuradora urbana	40	5,6 - 250	Bright y Healey, 2003
China	2004 - 2009	fangos de plantas de tratamiento de aguas residuales	4,43	0,97 - 15	Li y cols., 2011
China	2011	fangos de plantas de tratamiento de aguas residuales		2,51 - 75,21	Lu y cols., 2012
España (Cataluña)	2000	fangos de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, rurales e industriales	9,3*	4,9 – 20,8*	Eljarrat y cols., 2003
España (Valencia)	2002–2004	fangos de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, rurales e industriales	n.d.	5,1 - 342	Fuentes y cols., 2007
España	2001 - 2006	fangos de plantas de tratamiento de aguas residuales	9,06	2,06 – 44,4	De la Torre y cols., 2011
Estados Unidos	n.d.	fangos de plantas de tratamiento de aguas residuales	n.d.	6,18 - 1270	Rappe y cols., 1998
Reino Unido	1998	fangos de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, rurales e industriales	40,4	20 - 225	Stevens y cols., 2001

*: valores expresados en pg WHO-TEQ/g; n.d.: no disponible

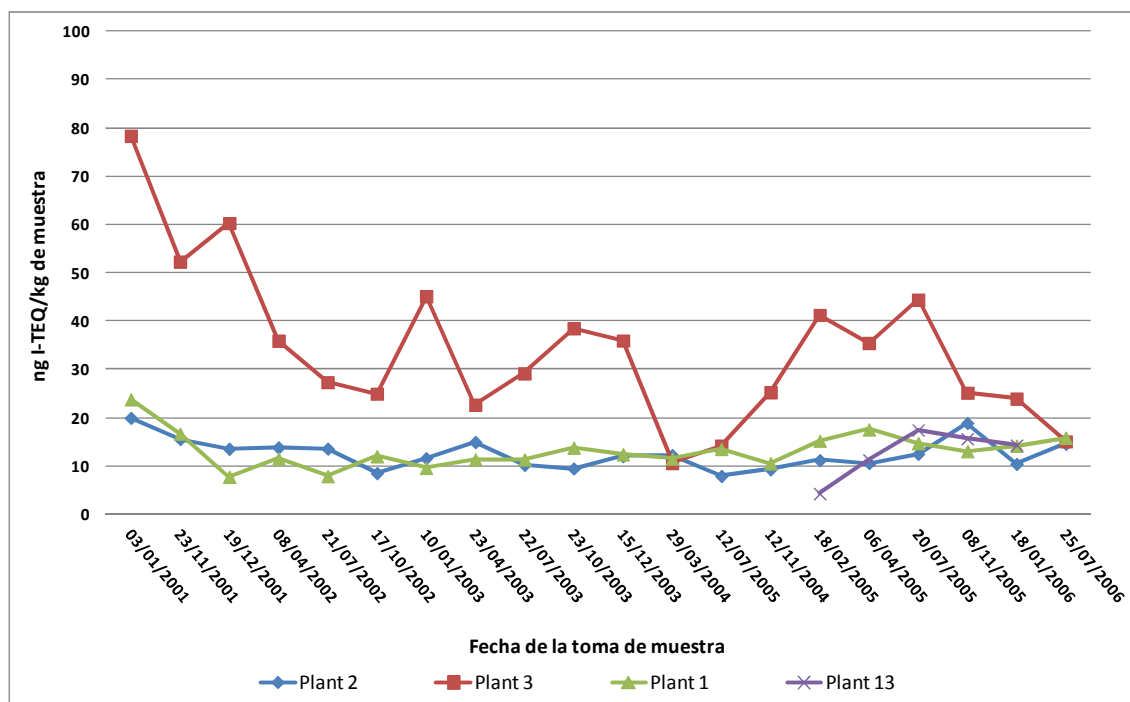


Figura 3.1. Resultados globales de las muestras de compost en el período 2001-2006.

Por su parte las muestras de fangos sometidas a procesos de secados térmicos presentan una problemática diferente a las de compost, ya que su destino final puede no estar relacionado con los usos agrícolas donde los requisitos son más estrictos. Tal como se recoge en el “Programa d'actuacions per a la gestió dels fangs residuals generats en els processos de depuració d'aigües residuals urbanes de Catalunya” (ACA, 2009) este tipo de material irá destinado a la valorización energética en plantas cementeras fundamentalmente o a la elaboración de compost para su aplicación en la agricultura o jardinería. Como se observa en la figura 3.3 la cantidad de este tipo de muestras aumentará considerablemente en los próximos años hasta situarse alrededor del 50% del total de los fangos generados en Cataluña.

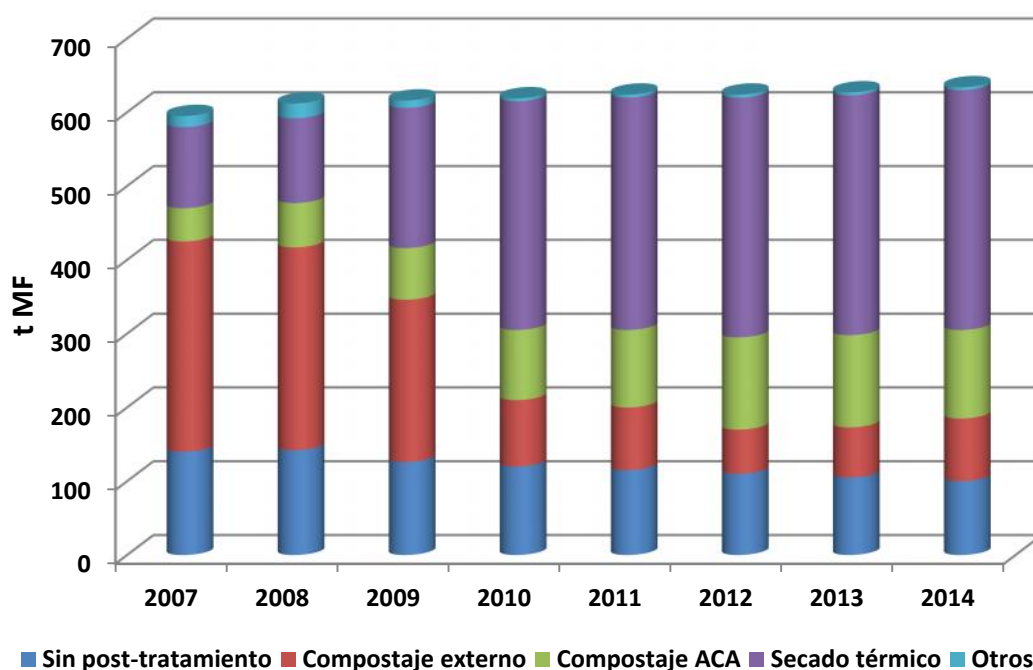


Figura 3.3. Evolución de post-tratamiento de fangos de depuradoras en Cataluña. (Adaptada de ACA, 2009).

Los resultados de todas las muestras analizadas (figura 3.4) presentan valores inferiores al límite de 100 pg I-TEQ/g muestra. No obstante, algunas de las instalaciones como las 4, 7, 9 y 10 estuvieron más cerca de dicho límite que el resto en algún momento del estudio. En este sentido, las concentraciones de PCDD/Fs en fangos podrían constituir un criterio a tener en cuenta a la hora de decidir su uso final, destinando los fangos con concentraciones inferiores a la elaboración de fertilizantes agrícolas. De esta manera se lograría disminuir la carga de estos contaminantes que recibirían los suelos agrícolas y por consiguiente se reduciría la posible exposición de los seres humanos (Rideout y Teschke, 2004).

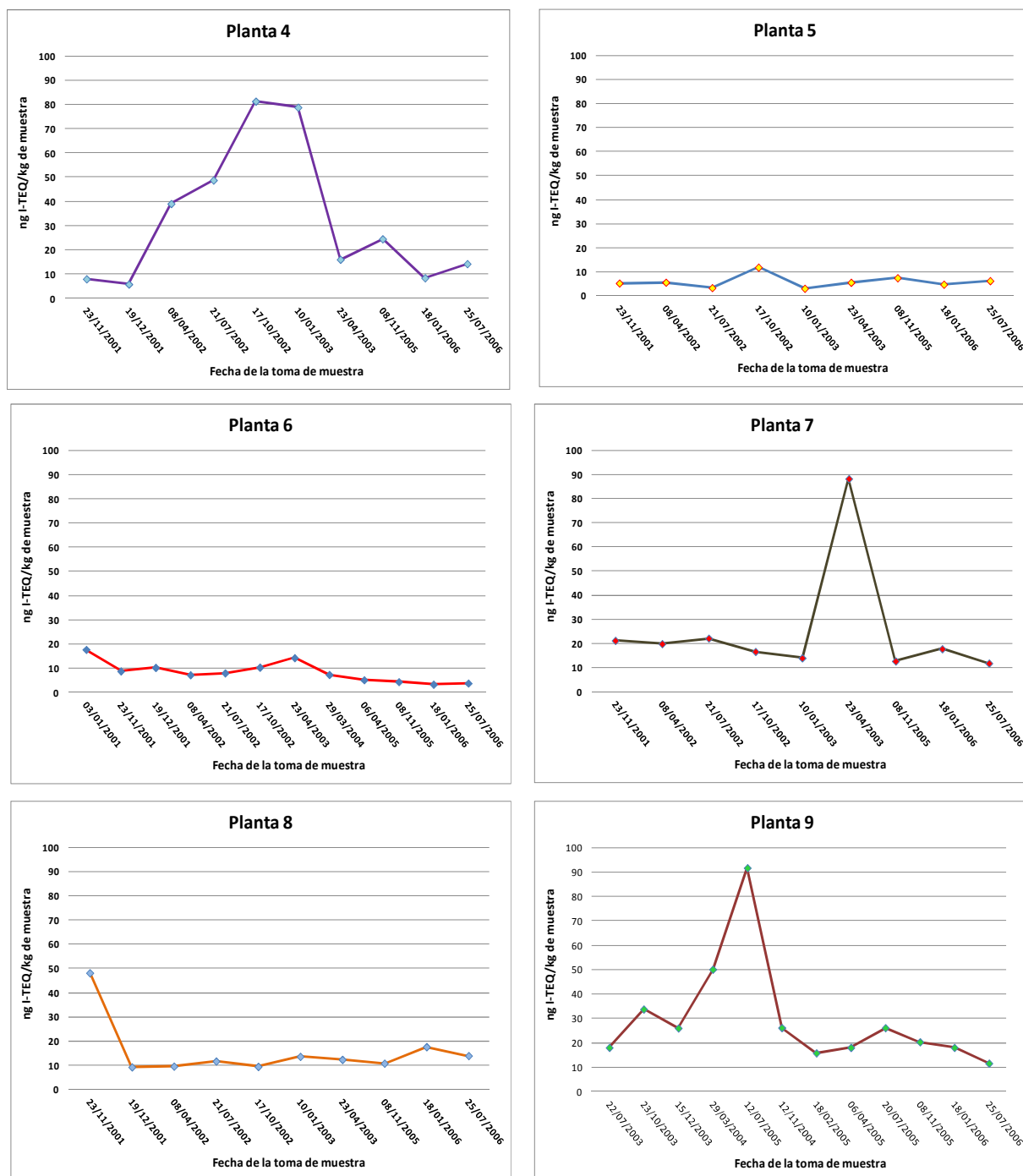


Figura 3.4. Resultados globales de las muestras de fangos deshidratados térmicamente en el período 2001-2006.

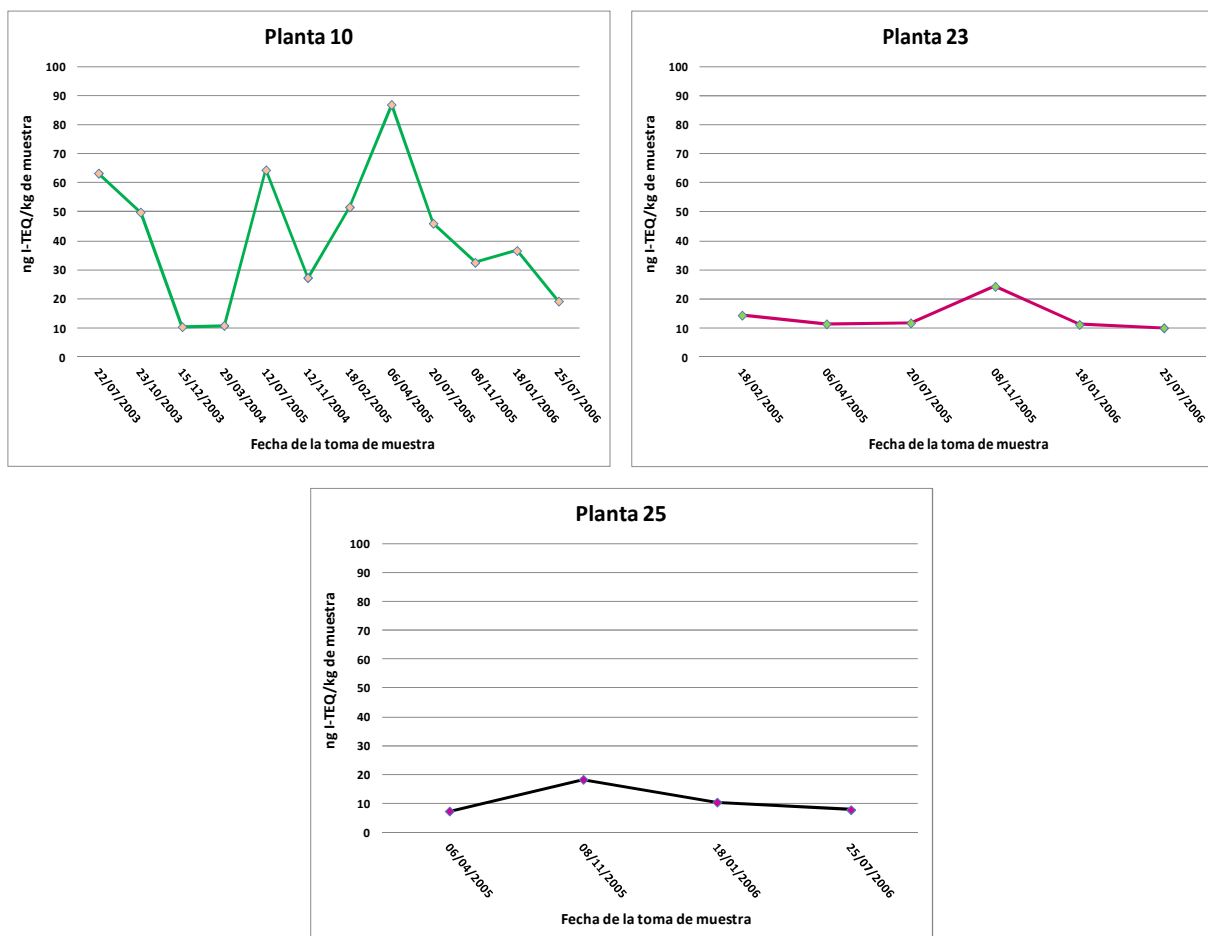


Figura 3.4. Continuación. Resultados globales de las muestras de fangos deshidratados térmicamente en el período 2001-2006.

Finalmente, las concentraciones de PCDD/Fs determinadas en los fangos analizados durante el período 2001-2006 se situaron en el intervalo de 5,2-38,8 pg I-TEQ/g de muestra, a excepción de las muestras provenientes de la planta 9 en el período 2001-2003 las cuales en un inicio fueron superiores al límite mencionado anteriormente y posteriormente se mantuvieron por debajo de él a lo largo del 2003 (figura 1a, apartado 3.1.1). En este punto parecería necesario aumentar el control de los fangos que no son sometidos a post-tratamientos ya que la previsión de la Generalitat de Catalunya tal como se refleja en la figura 3.5., es destinar un 38% del total de este material a la agricultura en el año 2014.

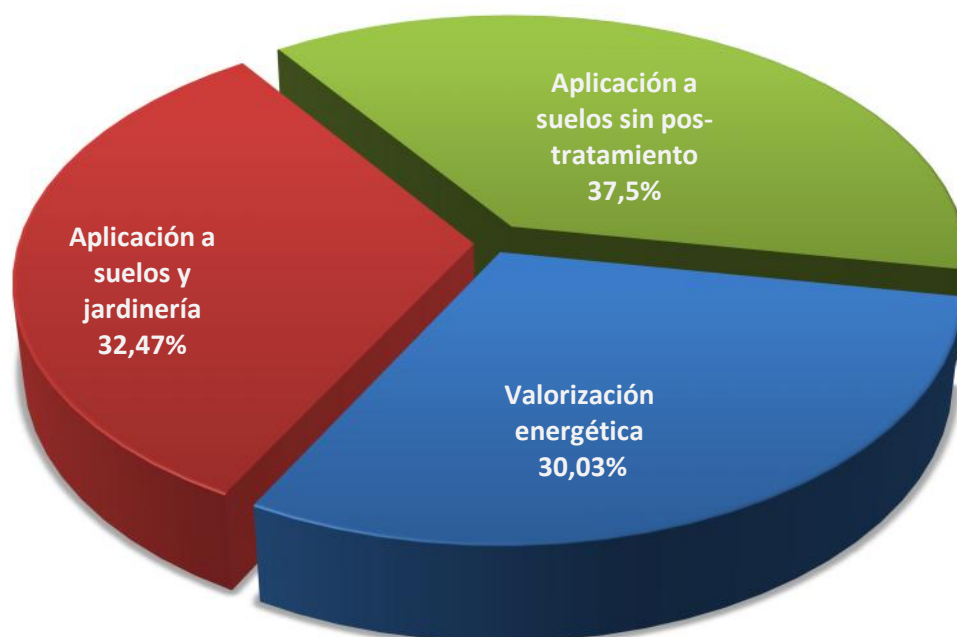


Figura 3.5. Destino de los fangos al finalizar el programa. (Adaptada de ACA, 2009).

3.5.2. Diagnóstico ambiental del Campo de Gibraltar: PCDD/Fs en suelos

El análisis de las muestras de suelos procesadas durante este estudio se llevó a cabo con una metodología analítica similar a la que se utilizó para la determinación de PCDD/Fs en fangos de depuradoras. Las concentraciones encontradas en las muestras (tablas 2 y 3, apartado 3.2.1), excepto en 3 de ellas (A, B y G) de las cuales 2 provienen de vertederos y la otra de un efluente de alcantarillado de la zona industrial, se pueden considerar como niveles base si se comparan con otros estudios realizados por otros autores (Schuhmacher y cols., 2004), a pesar de contar en esta zona con una fuente importante de emisión de estos contaminantes (Quaß y cols., 2004; Aries y cols., 2006) como es la industria metalúrgica (Acerinox, productora de acero).

Como se puede apreciar en la tabla 3.2, actualmente existen diferentes valores límite para las concentraciones de PCDD/Fs en suelos en función de los países que las establecen y la finalidad de los suelos en cuestión. Si se comparan los resultados obtenidos en las muestras analizadas en Campo de Gibraltar con los valores límites

Tabla 3.2. Valores de referencia de PCDD/Fs suelos utilizados en varios países (Naile y cols., 2011).

País	PCDD/Fs (pg I-TEQ/g)	Observaciones	Referencia
Alemania	<5	Todos los usos	Bassler, 1994
	5 – 40	Utilización agrícola sin restricciones; control de dioxinas en alimentos.	
	40-100	Utilización agrícola limitada cultivo de plantas no comestibles	
	100 – 1000	Suelos residenciales	
	1000 - 10000	Suelos Industriales	
Canadá	<4	Todos los usos	CCME, 2002
Estados Unidos	<50	Nivel de revisión	De Rosa y cols., 1999
	50 – 1000	Nivel de evaluación	
	>1000	Nivel de actuación	
Holanda	<1	Utilización agrícola	UNEP, 1999a
	1 - 10	Producción láctea	
Japón	<1000	Concentración límite	MOE Japan, 2009
	250	Nivel de alerta, re-evaluación	
Nueva Zelanda	<10	Utilización agrícola	Müller y cols., 2004
	10 – 1500	Suelos residenciales	
	1500 – 18000	Suelos Industriales	
Reino Unido	<8	Suelos residenciales	Environmental Agency, 2009
	8 – 240	Suelos Industriales	
Suecia	<10	Usos sensibles	UNEP, 1999a
	10 – 250	Usos no sensibles	

más estrictos como pueden ser los de Canadá (4 pg-ITEQ/g) y Holanda (1 pg-ITEQ/g) podemos constatar que no encontramos en el mismo escenario que la comparación con la legislación alemana (figura 2, apartado 3.2.1).

Por otra parte, este estudio nos permitió vincular una posible eliminación de fangos mediante su depósito en un vertedero controlado debido a la huella química que se encontró en una de las muestras de suelo analizadas. Además del perfil cromatográfico típico de las tetracloro-*p*-dibenzodioxinas (figura 4, apartado 3.2.1), también se observa en la muestra B (tabla 3, apartado 3.2.1) un perfil característico correspondiente a los heptaclorodibenzofuranos presentes en los fangos de depuradoras (figura 3.6).

Para finalizar este apartado, se puede afirmar que considerando que la determinación de los niveles de dioxinas y furanos formaba parte de un estudio medioambiental multidisciplinar muy amplio y teniendo en cuenta los datos que se obtuvieron en este estudio, así como los encontrados en la literatura, no parece probable que los niveles de PCDD/Fs en suelos encontrados en la zona del Campo de Gibraltar estén relacionados con la alta incidencia de enfermedades cancerígenas en esta zona de Andalucía. No obstante, un estudio amplio y continuado sobre los niveles en aire ambiente de estos compuestos, así como de otros COPs, sería aconsejable para poder descartarlos o no de manera definitiva. Si se produjera el hecho de que las concentraciones encontradas fueran significativamente más elevadas que las que se detectan en zonas no contaminadas, se debería a su vez determinar su origen realizando muestreos directos en las posibles instalaciones emisoras.

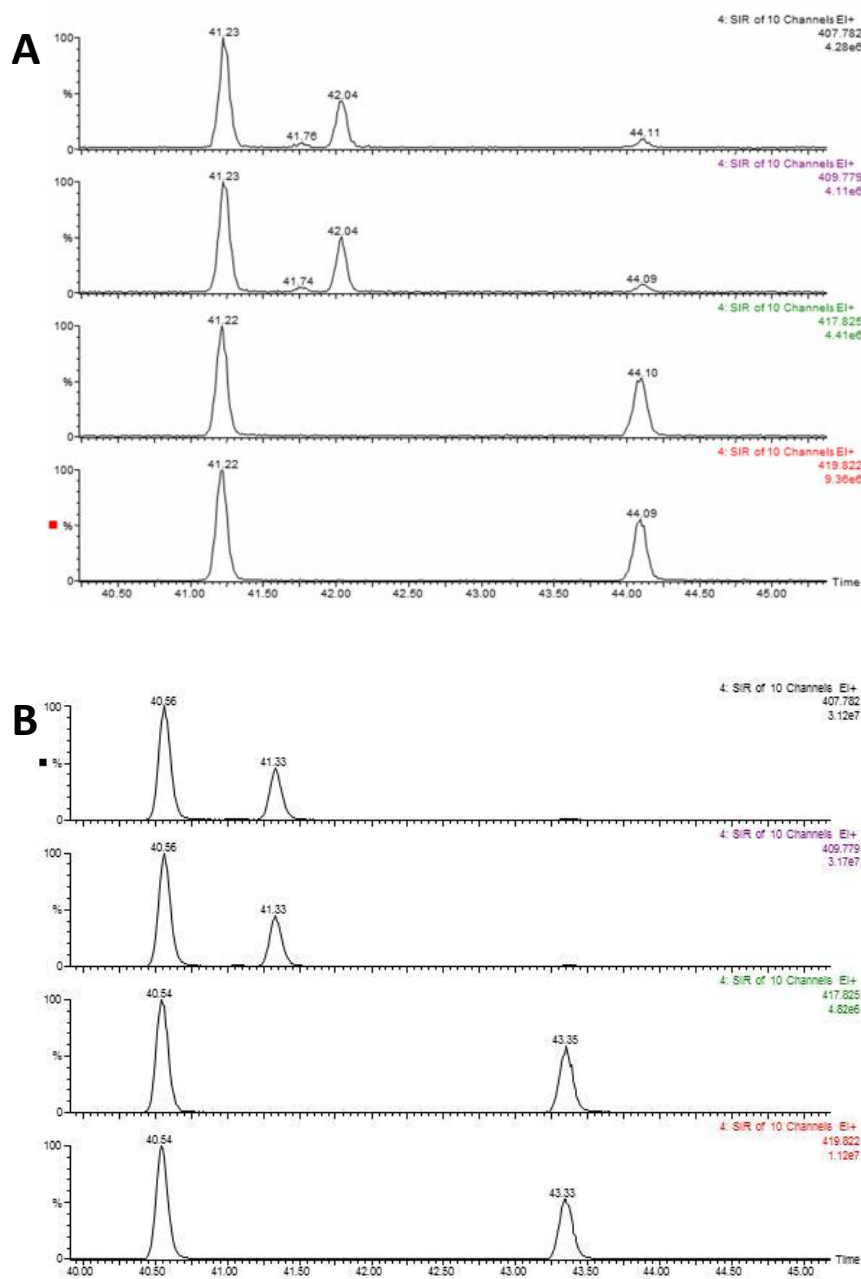


Figura 3.6. Comparación del perfil cromatográfico típico de los heptaclorodibenzofuranos entre una muestra de fango de depuradora (A) y una de las muestras suelos de concentración superior a los 5 pg I-TEQ /g (B).

CAPÍTULO 4

***Vigilancia ambiental de PCDD/Fs y dl-PCBs en muestras
de aire ambiente en Cataluña***

4. Vigilancia ambiental de PCDD/Fs y dl-PCBs en muestras de aire ambiente en Cataluña

En este capítulo se presentan los resultados del plan de vigilancia ambiental realizado en Cataluña para determinar los niveles de dioxinas y furanos en muestras de aire ambiente en diferentes localizaciones bien caracterizadas (rural, urbano, industrial y zonas remotas). Por otra parte, se realiza una comparación de las concentraciones de estos compuestos utilizando captadores capaces de muestrear diferentes tamaños de partículas y, por último, se evalúa el impacto de las emisiones de PCDD/Fs y dl-PCBs de una industria siderúrgica sobre una población alledaña mediante un captador bidireccional.

El impacto de estos compuestos sobre el medio ambiente y la salud humana ha sido objeto de especial interés tanto por parte de la comunidad científica como de las autoridades ambientales. La influencia de los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs en aire ambiente sobre la exposición de los seres humanos se debe a que éstos una vez emitidos pueden ser inhalados y/o depositarse en las plantas y los suelos de donde pasan a los alimentos que se cultivan en ellos. Cabe recordar que la ingesta de estos contaminantes constituye la principal vía de exposición de los seres humanos hacia éstos, así como que la mayor parte de los compuestos tipo dioxinas (CTDs) presentes en las plantas provienen en gran medida del aire y de los plaguicidas que se aplican en la agricultura (Kampa y Castanas, 2008). Los diversos efectos que producen estos compuestos sobre la salud humana, así como su propensión a ser transportados lejos de las fuentes de emisiones ya fueron reseñados en el capítulo de introducción de esta tesis.

La Directiva Europea 1999/30/CE define valores límite y, en su caso, umbrales de alerta con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, cantidad de partículas y plomo en el aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto. Posteriormente este documento quedó incluido en la actual Directiva europea de calidad del aire (Directiva 2008/50/CE), en la que se especifican valores

umbral para las concentraciones de partículas e incide en evaluar la calidad del aire ambiente en los Estados miembros basándose en métodos y criterios comunes, así como en fomentar el incremento de la cooperación entre los Estados miembros para reducir la contaminación atmosférica.

La introducción del límite para partículas PM_{10} obligó a las autoridades medioambientales catalanas a determinar los niveles de este tipo de partículas en el aire, con el objetivo de cumplir con la directiva anteriormente mencionada. En la práctica significó cambiar los cabezales de captación de TSP (Partículas totales en suspensión) por los cabezales para captar partículas PM_{10} . Este cambio podía afectar las concentraciones de PCDD/Fs en aire ambiente si los resultados obtenidos hasta la fecha no eran homologables con lo se obtendrían con los captadores provistos de cabezales para PM_{10} . Como consecuencia, se llevaron a cabo captaciones en paralelo utilizando los 2 tipos de cabezales para comprobar si los resultados obtenidos en ambos casos eran homologables.

La presencia de CTDs en el aire ambiente está estrechamente vinculada a los procesos industriales que incluyen procesos térmicos, entre los que destacan la incineración de residuos y la industria metalúrgica (en particular las que utilizan chatarra), como principales fuentes emisoras de estas sustancias a la atmósfera (Quaß y Fermann, 1997; Quaß y cols., 2000). A raíz de ello, en el marco regulatorio europeo se desarrollaron diversas iniciativas con el objetivo de disminuir estas emisiones, entre las que destaca la Directiva 2000/76/CE relativa a la incineración de residuos. Esta legislación, más estricta que las anteriores directivas comunitarias relativas a la incineración de residuos, marca un punto de inflexión en lo que se refiere a la armonización de las diferentes normativas de los estados miembros de la Unión Europea, y establece los valores límite de emisiones que todo tratamiento térmico de residuos debe cumplir para mantener un elevado grado de protección al medio ambiente y a la salud de las personas. En lo que concierne a las emisiones de CTDs relacionadas con la industria metalúrgica, así como de otros sectores industriales, la Unión Europea está recabando información de todos los países miembros con el objetivo de establecer los valores límite de emisiones (VLE) para los diferentes sectores

potencialmente emisores de estos contaminantes. La información obtenida de los programas de monitoreo de emisiones, llevados a cabo en los diferentes estados miembros, será utilizada para elaborar los Documentos de Referencia de las Mejores Técnicas Disponibles (Documentos BREFs) para cada sector industrial, con los cuales se establecerán los VLEs que serán incorporados a la Directiva de emisiones industriales (Directiva 2010/75/CEE).

En este capítulo se presentan 3 trabajos que tuvieron como objetivo conocer los niveles de PCDD/Fs a lo largo de la geografía catalana. Los 2 primeros: **“PCDD/Fs in ambient air: TSP and PM10 sampler comparison”** y **“Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain)”** se llevaron a cabo como resultado de una estrecha colaboración con el Departamento de Medio Ambiente de la Generalitat de Cataluña. En el tercer trabajo se evalúa un novedoso sistema de captación de alto volumen direccional que nos permitió determinar la influencia de las emisiones de PCDD/Fs and dl-PCBs de un supuesto foco emisor sobre una población colindante: **“Assessment of the emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from an industrial area over a nearby town using a selective wind direction sampling device”**.

4.1. Estado actual de los métodos de captación de COPs en aire ambiente

La determinación de las concentraciones de COPs en aire ambiente se puede llevar a cabo mediante captadores activos o pasivos. El primero de ellos requiere de una fuente de energía eléctrica que permite forzar la entrada de aire ambiente a través de un medio apropiado, para la adsorción de los contaminantes de interés. En caso de los captadores pasivos, el proceso de muestreo está gobernado por el fenómeno de difusión a través de orificios, membranas o medios adsorbentes, capaces de retener él o los contaminantes sin que se precise de un movimiento activo de aire.

La determinación de las concentraciones de COPs en aire ambiente se ha basado, desde hace décadas, en la realización de campañas de muestreos periódicas utilizando captadores de alto volumen (CAVs) dotados de cilindros de espumas de poliuretano (PUFs) como medio adsorbente (figura 4.1). Uno de los estudios más importantes llevados a cabo con este tipo de captadores es el realizado por la Red Integrada de Deposición Atmosférica entre Canadá y los Estados Unidos, el cual lleva recolectando

desde los años 90s muestras mensuales. Los datos provenientes de este estudio han permitido establecer tendencias a largo plazo de los niveles en aire de PCBs, PAHs y plaguicidas organoclorados, así como determinar sus principales fuentes de emisión (Hafner y Hites, 2003). Asimismo, Hung y cols. (2001a) tomaron muestra durante 5 años en la zona ártica de Canadá y demostraron que los niveles de los PCBs menos clorados estaban disminuyendo.



Figura 4.1. Captadores convencionales de alto volumen.

La necesidad de determinar con la mayor exactitud posible las fuentes de emisiones de estos contaminantes ha contribuido a la evolución de este tipo de captadores. Este es el caso de la incorporación de un medidor de la dirección del viento para realizar el muestreo de aire ambiente cuando las condiciones son las apropiadas (Castro-Jiménez y cols., 2010). En esta tesis se utilizó un captador de alto volumen direccional, que es capaz de tomar varias muestras simultáneamente durante el período de muestreo, en función de la dirección del viento (Martínez y cols., 2010). Este tipo de captadores han sido utilizados en el proyecto europeo MONARPOP (Monitoring Network in the Alpine Region for Persistent and other Organic Pollutants), que tenía como objetivo investigar el transporte a larga distancia de COPs, así como

determinar su procedencia en zonas tan remotas como los Alpes (Offenthaler y cols., 2009). A diferencia del captador convencional, este tipo de captador puede estar provisto de hasta 3 cartuchos, que permiten tomar muestras diferenciadas a través de cada uno de ellos y, por tanto, distinguir entre los posibles focos emisores que inciden sobre el punto de interés (figura 4.2). Otra de las ventajas del captador direccional es la representatividad de las muestras recolectadas ya que, al trabajar a un caudal de aspiración moderado, permite tomar muestras mensuales lo que contrasta con las limitaciones que proporciona un captador convencional que generalmente realiza muestreos de 24h.



Figura 4.2. Captador direccional (WindSelect®) en los alrededores del complejo siderúrgico Celsa situado en el término municipal de Castellbisbal, Barcelona.

Otros tipos de muestreadores que han tomado un gran protagonismo en los últimos años son los captadores pasivos (CAPs; figura 4.3). Estos dispositivos presentan ventajas sobre los 2 anteriores como son su reducido coste económico, la facilidad de ubicación y manipulación y la no necesidad de alimentación eléctrica. Los CAPs son

una alternativa adecuada para los estudios ambientales de larga duración, así como para los que se realizan en zonas de muestreo amplias y remotas. En un inicio se utilizaron como medio de muestreo las membranas semipermeables (Ockenden y cols., 1998) y las resinas XAD (Wania y cols., 2003) aunque en la actualidad predominan los discos de PUFs (Shoeib y Harner, 2002; Klanova y cols., 2008; He y Balasubramanian, 2010; Pribylova y cols., 2012).

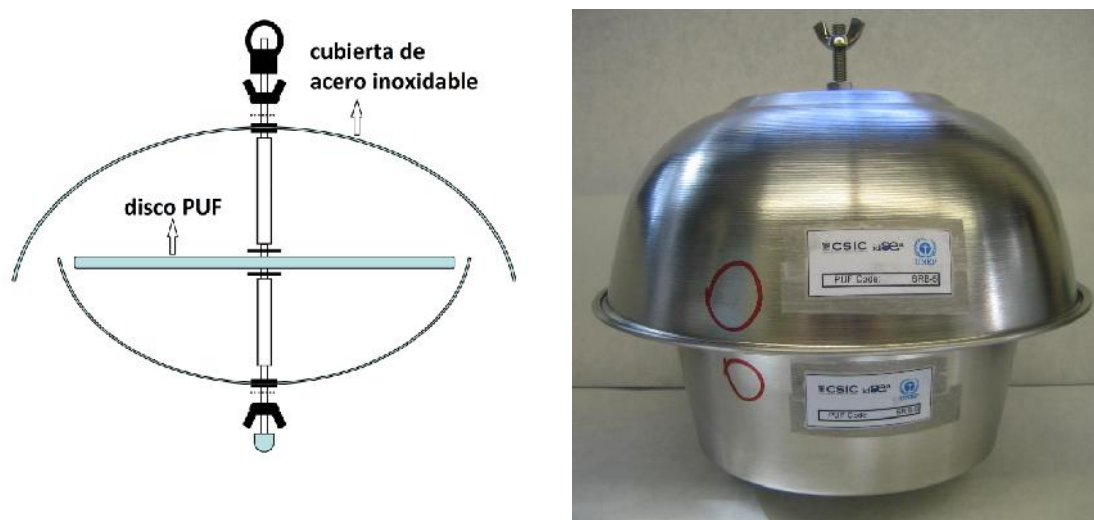


Figura 4.3. Esquema e imagen de un captador pasivo con disco PUF.

Estos captadores están siendo utilizados en el proyecto GAPS (Global Atmospheric Passive Sampling Survey) para determinar la cartografía espacial global de COPs en más de 60 áreas de estudio distribuidas en todo el mundo (Pozo y col., 2006; 2009; Bogdal y cols., 2013). De esta manera se han obtenido información sobre la presencia y niveles de estos contaminantes en regiones de las cuales no se disponían de datos. Entre los aspectos negativos de estos captadores hay que destacar la dificultad de conocer el volumen muestreado de forma directa, por lo que algunos autores los consideran como un método complementario a los CAVs (Gouin y cols., 2005). Se estima que las tasas de muestreo de CAPs provistos de PUFs en forma de discos son de 3 a 4 m³/día (Pozo y col., 2006). Como consecuencia requieren de tiempos de muestreo relativamente grandes para poder muestrear el volumen

necesario, pero evitando que las concentraciones de los contaminantes en el adsorbente alcancen el equilibrio con el aire ambiente (Bogdal y cols., 2013).

Por último, es necesario señalar que en esta tesis solo se han utilizado captadores activos. En los 2 primeros artículos que se presentan en este capítulo se utilizan los CAVs convencionales debido a que estos trabajos fueron realizados como parte del programa anual de vigilancia ambiental que viene llevando a cabo la Generalitat de Cataluña desde 1995. En el tercer artículo se utiliza el captador direccional WindSelect, con el objetivo de evaluar la influencia de las emisiones de un complejo siderúrgico (Celsa, Castellbisbal) sobre una población colindante, en la cual existía la preocupación por la incidencia de las posibles emisiones de dioxinas y furanos provenientes de esta instalación.

4.2. Artículo científico: “PCDD/Fs in ambient air: TSP and PM10 sampler comparison”

Karell Martínez, Esteban Abad, Lluís Gustems, Albert Manich, Rafael Gómez, Xavier Guinart, Isabel Hernández, Josep Rivera

Atmospheric Environment 40, 567–573, 2006



PCDD/Fs in ambient air: TSP and PM₁₀ sampler comparison

Karell Martínez^a, Esteban Abad^a, Lluís Gustems^b, Albert Manich^a, Rafael Gómez^b,
Xavier Guinart^b, Isabel Hernández^b, Josep Rivera^{a,*}

^aMass Spectrometry Laboratory, Department of Ecotechnologies, IIQAB-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain

^bDepartament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya, Avda. Diagonal 523-525, 08029 Barcelona, Spain

Received 28 February 2005; received in revised form 22 September 2005; accepted 28 September 2005

Abstract

In this work, a comparison of TSP and PM₁₀ samplers has been carried out with the purpose of evaluating the compatibility of the PCDD/Fs measurements between them and to comply with the current EC directive (Council directive 1999/30/EC) that regulates the particulate matter content, expressed as PM₁₀ (particulate matter <10 µm aerodynamic diameter) in ambient air due to their potential risk for human health.

A total of 40 ambient air samples were collected for the analysis of PCDD/Fs from eight locations at different dates, using both TSP and PM₁₀ samplers. Locations with diverse characteristic such as industrial, urban and traffic-affected zones were chosen.

The results obtained in this work indicate that PCDD/F levels found using the TSP and PM₁₀ sampling systems are comparable, or those from the latter are a bit lower, but these differences cannot be attributed to the sampling methodology.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: PCDD/Fs; TSP; PM₁₀; Ambient air

1. Introduction

Ambient air is the most important distribution pathway for persistent organic pollutants (POPs) such as polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in the atmosphere (US-EPA, 1999). An important process determining the fate (transport, deposition, degradation, etc.) of pollutants in the atmosphere is their partitioning between atmospheric particles and the gas phase. Different factors such as ambient

temperature, humidity, particle properties and the chemicals themselves, have an important influence on the distribution of semi-volatile organic compounds between the gas and particulate phases (Lohmann and Jones, 1998).

Airborne particulate matter (PM) represents a complex mixture of organic and inorganic substances. Total suspended particles (TSP) is the term that includes any particle suspended in air which occur in a wide range of sizes. The origin of these particles can be anthropogenic or geogenic. The smaller particles contain secondarily formed aerosols (gas-to-particle conversion), combustion particles and recondensed organic and metal vapors,

*Corresponding author. Fax: +34 93 204 59 04.

E-mail address: jraeco@iiqab.csic.es (J. Rivera).

while the larger ones usually contain Earth crust materials and fugitive dust from roads and industries (WHO, 2003).

The larger particles, the ones with size $>30\text{ }\mu\text{m}$ aerodynamic diameter (a.d.), remain in air for a short period of time before deposition (Englert, 2004) having a minor importance in air samples. Smaller particles such as PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ (particulate matter <10 and $2.5\text{ }\mu\text{m}$ a.d., respectively) arise as direct emissions from some sources, both from natural and human activities, and also as a result of interactions of pollutants in the atmosphere. PM_{10} is the fraction, also called inhalable particles, which passes into the upper airways (nose and mouth), becoming a great concern for human health (Englert, 2004). Combustion installations burning fuel oil and coal, cement factories, waste incinerators and road traffic are the major sources of these particles (WHO, 2003).

In 1987, the monitoring of TSP was replaced by PM_{10} measurements in the United States as a result of a review of the National Standards (US-EPA, 1986). In Europe, the Council Directive 1999/30/EC (1999) established limit values for PM_{10} in ambient air to avoid, prevent or reduce harmful effects on human health and the environment. Moreover, organic pollutants occur often adsorbed to suspended particles increasing the interest of scientists in these particles. The bound of PAHs, PCBs and PCDD/Fs to airborne particles have been widely described in the literature (Schnelle et al., 1996; Finizio et al., 1997; Lohmann and Jones, 1998).

PCDD/Fs are a well-known group of organic contaminants. Briefly, they comprise a group of 210 congeners (75 PCDDs and 135 PCDF) 17 of which (2, 3, 7, 8-chlorinated congeners) are of scientific and public interest due to their toxicity and their potential effects on human health. These chemicals are not produced intentionally but are formed mainly in several industrial and incineration processes, as well as fuel combustion and traffic (Vallack et al., 1998).

Interesting papers describing the behavior of PCDD/Fs in ambient air have been published in the last years. Different works indicate that as the chlorination level of PCDD/F congeners increases, the percentage of PCDD/Fs existing in the gas-phase decreases in ambient air (Chang et al., 2004), the lower chlorinated congeners being mainly associated to the gas phase. Lee and Jones (1999) found that more than 99.5% of the congeners with two chlorine atoms were present in the gas phase. In

this way, 82–96% of the 4CDD/Fs, 15–65% of the PCDFs tended to be slightly more associated with the gas phase than the equivalent PCDDs. The temperature also affects dioxin distribution between gas and particle phases; a decrease of $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ of the ambient air temperature originated in a 20% increase of the PCDD/Fs bound to the particulate phase (Chang et al., 2004).

PCDD/F ambient air monitoring programs and national inventories of PCDD/Fs emissions have been carried out in several countries in order to assess the amount of these pollutants released to the atmosphere, as well as to help public and sanitary authorities to take the necessary actions. In this sense, a comprehensive PCDD/F in ambient air survey is being carried out in Catalonia from 1994 in which 177 samples from different locations with different influences (urban, industrial, rural and traffic) have been analyzed (Abad et al., 2004a, b). Traditionally, PCDD/Fs are measured in ambient air using TSP samplers. However, in this study two sampler devices have been used: TSP sampler during the whole sampling period, whereas PM_{10} one started to be used from the end of 2001.

The objective of this work is to compare the TSP and PM_{10} samplers to evaluate the compatibility of the PCDD/Fs measurements between them, as well as to know the deviations that could be found in the TSP ones with respect to the PM_{10} method, considering that the latter is one of the ambient air quality parameter established in the current ambient air EC directive (Council Directive 1999/30/EC, 1999).

2. Experimental section

2.1. Sampling

Forty samples were collected from eight locations on different dates in 14 sampling campaigns, using both TSP and PM_{10} samplers. The sampling stations were classified according to their emission sources and the sampling location (directive 1999/30/CE) as follows: background (F), traffic (T) and industrial (I) sources; urban (U), suburban (S) and rural (R).

The sampling procedure was performed following the main guidelines of the US-EPA TO-9A compendium method (US-EPA, 1999). The sampling device consisted of a high-volume sampler (HVS) purchased from MCV (Barcelona, Spain). A fiber-glass filter was placed on the HVS head followed by

polyurethane foam (PUF). The main difference between these two devices refers to the size of the particles that can reach the filter surface. The TSP sampler allows trapping the whole particulate, while in the PM₁₀ system only particles with a size below 10 µm can be collected. The HVS was connected to a vacuum pump and between 1000 and 1600 m³ of air mass was collected in 24 h at a sampling flow rate of 45–68 m³ h⁻¹. The process was controlled by spiking the PUF with a known amount of ³⁷Cl-2, 3, 7, 8-TCDD (CSS standard solution, Wellington, Canada) (European Standard EN 12341, 1998). Only a few centimeters separated TSP and PM₁₀ devices during the sampling.

2.2. Analytical procedure

The PCDD/F determinations carried out in this study have been performed following the minimum requirements of the EPA method 1613 (US-EPA, 1994) that uses the isotope dilution procedure for an unequivocal identification and accurate quantification of the 2, 3, 7, 8-PCDD/F congeners.

Extraction, purification and instrumental analysis steps have been thoroughly described in previous works of our group (Abad et al., 1997a, b). Briefly, PCDD/PCDFs were extracted with toluene from the PUF and the filter by Soxhlet during 24 h. Prior to the extraction, the samples were spiked with a known amount of labeled standards (1000 pg for tetra to hexa PCDD/Fs, and 2000 pg for hepta and octa congeners). An automated clean-up step was performed with the Power PrepTM system (FMS Inc., MA, USA), based on the solid–liquid adsorption chromatography, using three adsorbents: multilayer silica, basic alumina and PX-21 carbon (FMS Inc. Boston, USA).

Instrumental analysis was carried out by high-resolution gas chromatography (HRGC) coupled to high-resolution mass spectrometry (HRMS) on a HP6890 gas chromatograph (Agilent Technologies, CA, USA) fitted with a GC-PAL autosampler (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland) and a DB-5ms (J&W Scientific, CA, USA) fused silica capillary column connected, through a heated line, to an Autospec Ultima NT high-resolution mass spectrometer (Micromass, Manchester, UK) working in the SIM mode. The operating conditions are shown in Table 1.

Quantification was performed by the isotopic dilution method. In summary, a congener is identified if there is a simultaneous response of the

Table 1
HRGC–HRMS operating conditions

Injector port temperature	280 °C
Chromatographic column	DB-5ms (5%-phenyl)-methylpolysiloxane 40 m length × 0.18 mm i.d., 0.18 µm film thickness
Helium flow	1 ml/min (constant flow)
Program temperature	Initial—140 °C (hold for 1 min) Ramp 1—20 °C/min to 200 °C (hold for 1 min) Ramp 2—5 °C/min to 310 °C (hold for 6 min)
Interface temperature	280 °C
Ion mode	Electron impact (EI) +
Ion source temperature	250 °C
Ion source vacuum	1.5 × 10 ⁻⁶ mBar
Ionization energy	40 eV
Cycle time	0.6 s
SIM dwell time	50 ms
Trap current	600 µA
Ion acceleration voltage	8000 V
Mass calibrant	Perfluorokerosene (PFK)
Resolving power	10,000 at 10% valley

two exact *m/z* monitored (*M* and/or *M*+2 and *M*+4) within 2 s and relative to its corresponding internal standard. The analytical process is controlled from the beginning by adding ¹³C₁₂-2, 3, 7, 8-PCDD/Fs (LCS standard solution, Wellington, Canada) prior to extraction, which allows to correct the recovery of the method for each sample as well as the quantification of the native analytes; only two congeners (1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD and OCDF) have to be cross-quantified. ¹³C₁₂-1, 2, 3, 4-TCDD and ¹³C₁₂-1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD are used as instrument internal standard, and relative response factor (RRF) together with the calibration curve are used to determine the target compound concentration in the samples.

2.3. Quality assurance and quality control aspects

The overall reliability of the analytical procedure was assured by means of the use of labeled compounds in each sample, as well as the analysis of whole process blank samples and the analysis of different certified reference materials. In all cases, standards recovery rates met the requirement of well-accepted procedures like EPA 1613 (US-EPA, 1994) varying between 60% and 90%. The achieved values for blank samples ranged from 4 to 6 fg

I-TEQ m^{-3} , assuming a sample volume of 1000 m^3 . In addition, special attention was paid to accurate gas chromatographic separation of the congeners, sensitivity of the instrument and its resolution power (kept at 10000, 10% valley) and the recovery rates. Finally, a successful participation of our laboratory in prestigious international inter-laboratory exercises during the last decade guarantee the results presented here.

2.4. Statistical data analysis

The amounts of 2, 3, 7, 8-PCDDs, PCDFs, Σ PCDD/Fs and I-TEQs of the 20 sample points collected using both the TSP and PM_{10} methods, were tested to determine if they were equivalent to examining its statistical distribution by means of chi-square and Kolmogorow–Smirnov tests.

Based on the normalized results, a two-way ANOVA were applied to determine the differences between the above results obtained by TSP and PM_{10} methods at different locations. Finally, the equivalence of both methods was tested by comparing the relative amount of 2, 3, 7, 8-PCDD/F congeners collected by both devices using the contingency tables method, considering the congeners as the rows and the methods as the columns of the contingency table. The chi-square test performs a hypothesis test to determine rejecting or not of the idea that the row and column classifications are independent. If they were, the amount of particular congener may bear no relation to the collecting method. A probability of 0.05 or lower was considered significant.

3. Results and discussion

The goal of this study is to compare two HVS (TSP vs. PM_{10}) for dioxin characterization in ambient air to evaluate the equivalence between both systems, and to assess the reliability of previous PCDD/F determinations performed using uniquely a TSP sampler (Abad et al., 2004a, b). The study is proposed in accordance with the present regulatory framework which sets limit values and new procedures with particular emphasis on sampling for some pollutants such as sulfur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air (Council Directive 1999/30/EC, 1999).

For this purpose, a number of sampling collection episodes were carried out collecting parallel samples

using both samplers. In addition to the classical meteorological conditions, other parameters such as the potential effect of sampling location in terms of impact sources (pattern, profile or dioxin finger print) and the influence of the expected differences in dioxin concentration between all assessed sites were also considered, by taking the samples in diverse scenarios including industrial, urban, suburban, traffic and rural or remote areas.

Thus, a total of 40 samples collected in 20 sampling episodes covering eight different zones gave rise to a total of 20 pairs of samples using both samplers, PM_{10} and TSP. An initial analysis of the results indicated that PCDDs, PCDFs, Σ PCDD/Fs and the I-TEQs followed a log-normal statistical distribution. Therefore, in order to apply the statistical parametric methods the results were taken as logarithms.

3.1. TEQ comparison

The first approach to evaluate the concentrations obtained using both samplers was carried out comparing the PCDD/F concentrations expressed in TEQs, in samples collected simultaneously. In Table 2 the PCDD/F levels found expressed in fg TEQ m^{-3} , the difference between the two values and the percentage of the dioxins sampled by the PM_{10} method respect to the TSP one are summarized. These results revealed important concentration variations depending on the sampling site. Levels from $21 \text{ fg I-TEQ N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ contrasted with the highest concentration found of $1196 \text{ fg I-TEQ N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ detected in a highly industrialized location. This fact allowed comparing the samplers in a wide range of PCDD/F concentrations.

The overall results showed that TSP values are slightly higher than PM_{10} ones. As it will be further shown, these differences are not significant and, in addition, these values are expressed as $\text{fg N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ (Fig. 1), which represent very low amounts and, as consequence, a major difficulty in the accuracy of the results.

The application of a two-way ANOVA considering the influence of location (and date) and collecting method on TEQ values taken as logarithms showed that the location and date gave statistically significant differences as expected, but non-statistically significant differences were observed between methods on TEQs results. The significant level of the differences is summarized in Table 3.

Table 2
PCDD/PCDF levels expressed in fg I-TEQ/Nm³ at different sampling points, PM₁₀ and TSP results

Sampling point	Classification	Sampling date	PM ₁₀ (fg I-TEQ N ⁻¹ m ⁻³)	TSP (fg I-TEQ N ⁻¹ m ⁻³)	PM ₁₀ –TSP (fg I-TEQ N ⁻¹ m ⁻³)	PM ₁₀ % respect to TSP
Station 20	SI ^a	02.10.01	165.56	215.28	–49.72	76.90
		12.11.01	209.42	163.8	45.62	127.85
		18.03.02	27.4	23.7	3.7	115.61
		14.10.02	46.3	49.2	–2.9	94.11
Station 13	UI ^b	05.11.01	112.44	136.7	–24.26	82.25
		08.04.02	56.6	51.65	4.95	109.58
		17.11.03	77.79	91.82	–14.03	84.72
Station 15	SI	18.02.02	25.65	36.65	–11	69.99
Station 29	UF ^c	18.11.02	21.1	27.7	–6.6	76.17
Station 9	ST ^d	04.03.02	9.8	14.2	–4.4	69.01
Station 24	SI	29.10.01	16.19	21	–4.81	77.10
		29.04.02	40.9	13.2	27.7	309.85
		24.11.02	38.8	41.5	–2.7	93.49
		24.11.03	888	1196	–308	74.25
Station 10	ST	03.12.01	39.9	42.6	–2.7	93.66
		22.04.02	30.7	29.1	1.6	105.50
		21.10.02	35.2	42.8	–7.6	82.24
		15.09.03	21	28.57	–7.57	73.50
Station 22	SI	15.04.02	62.6	82.9	–20.3	75.51
		11.11.02	83.5	92.7	–9.2	90.08

^aSI—Suburban–industrial.

^bUI—Urban–industrial.

^cUF—Urban–background.

^dST—Suburban–traffic.

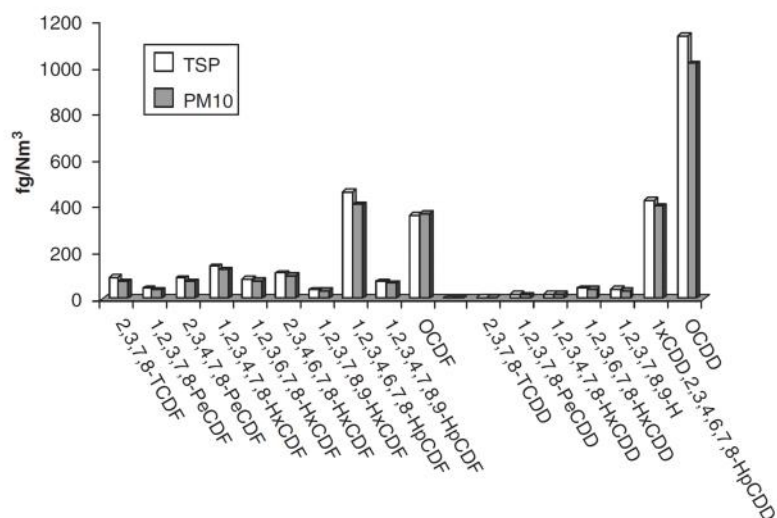


Fig. 1. Average 2, 3, 7, 8-PCDD/F concentration (fg N⁻¹ m⁻³) profiles obtained using TSP and PM₁₀ sampler devices.

In the same way, Fig. 2 shows the results of the $\log(I\text{-TEQ})$ according to the location (date) and method. The thin line (PM_{10} method) and the thick line (TSP method) are overlapped and, consequently, there is not a clear effect of the method on the results.

The results shown here could be explained by the gas–particle partitioning behavior of PCDD/Fs in the atmosphere. Several authors have reported that between 70% and 90% of PCDD/Fs occurred bound to particles of sizes $<7\mu\text{m}$ (Kurokawa et al., 1998; Kaupp et al., 1994; Lohmann et al., 2000). In addition, Oh et al. (2001) found that higher and lower chlorinated PCDD/Fs were present dominantly in the particle and gas phases, respectively. It means that most toxic congeners were present in a phase that is collected regardless of the sampling methods used and, in any case, the majority of the higher chlorinated ones are also sampled in both systems.

3.2. Pattern and profile assessment

The second approach was to compare the pattern and profile of the samples taken using the two HVS.

Table 3

Significant level of the differences between location (and date) and collecting methods on 2,3,7,8 PCDFs, PCDDs, $\Sigma\text{PCDD/Fs}$ and I-TEQs obtained by the application of a two-way ANOVA on the logarithms of the original data

Source of variation	PCDFs	PCDDs (%)	PCDD/Fs (%)	I-TEQs
Location and date	0.1%	0.1	0.1	0.1%
Methods	NS	0.1	1.0	NS

In all cases, similar 2, 3, 7, 8-PCDD/F congener profiles were obtained independent of the sampling device used (Fig. 1). TSP and PM_{10} profiles are dominated by the OCDD in first place, and in the second place 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD and OCDF are the prevailing congeners.

Secondly, just like in the case of TEQ, a two-way ANOVA was applied to evaluate the influence of the collecting method on PCDDs, PCDFs and $\Sigma\text{PCDD/Fs}$ taken as logarithms. No statistically significant differences were observed between methods on PCDFs, while in relation with PCDDs and $\Sigma\text{PCDD/Fs}$ the results of the TSP methods were higher than those obtained by the PM_{10} method (Table 3).

3.3. 2, 3, 7, 8-PCDD/F concentration

The equivalence of TSP and PM_{10} sampling methods was also tested considering the relative amount of congeners using the contingency tables test. The significant level of the chi-square parameter allows supporting in 14 cases out of 20 the hypothesis that the collecting method does not influence differences among congeners.

One of the cases corresponds to the sampling station 20 (11.2001) finding significant differences in the 2, 3, 7, 8-TCDF and the OCDF congeners. Another two cases corresponded to the station 24 (04.2002 and 11.2003), showing differences among various congeners such as the 2, 3, 7, 8-TCDF, the 2, 3, 7, 8-PeCDFs, OCDD and OCDF. The remaining three cases belong to the station 20 (10.2001, 11.2001 and 03.2002) with differences mainly among the most-chlorinated congeners.

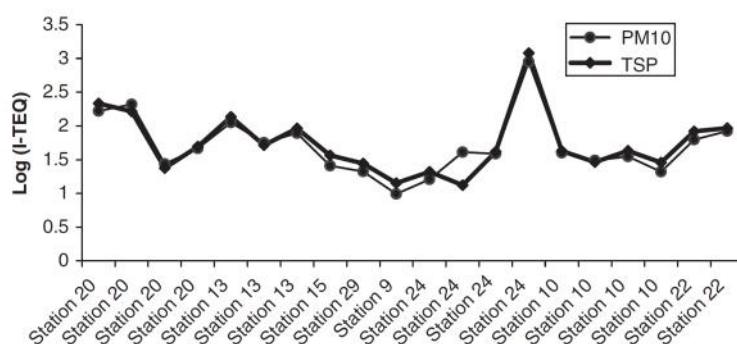


Fig. 2. I-TEQs in logarithms according to the different locations (and dates) and the sampling method used.

The non-matching results encountered in these six cases could be attributed to the collecting method.

The results obtained in this work indicate that PCDD/F levels found using the TSP and PM₁₀ sampling systems are comparable, or those from the latter are a bit lower, but these differences cannot be attributed to the sampling methodology. Only six cases presented significant 2, 3, 7, 8-PCDD/F concentration differences using the PM₁₀ sampler compared with those found with TSP one caused by the collecting method. However, more samples should be analyzed to confirm these results.

In any case, ambient air PCDD/F data obtained using TSP samplers could be considered as equivalent to the PM₁₀ ones because no statistical differences were observed in terms of TEQ values, regardless of the sampler used. In addition, similar dioxin pattern and profile as well as 2, 3, 7, 8-PCDD/F congener concentrations were observed independent of the sampling device. In this sense, the results of the present work permit us to make use of all measurements (more than 200) of the ambient air PCDD/F surveillance project started in 1996, which have been done mostly with TSP samplers.

Acknowledgements

The authors wish to thank Mr. M.A. Adrados and Ms. G. Martrat for sample preparation, and Mr. Jordi Sauló for the mass spectrometric analyses.

References

- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., 1997a. PCDD/PCDF from emission sources and ambient air in northeast Spain. *Chemosphere* 35, 453–463.
- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., 1997b. Application of DB-5ms gas chromatography column for the complete assignment of 2,3,7,8-substituted polychlorodibenzo-*p*-dioxins and polychlorodibenzofurans in samples from municipal waste incinerator emissions. *Journal of Chromatography A* 786, 125–134.
- Abad, E., Gustems, L., Caixach, J., Manich, A., Rivera, J., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I., 2004a. Ten years measuring PCDD/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Organohalogen Compounds* 66, 2235–2241.
- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., Gustems, L., Massague, G., Puig, O., 2004b. Temporal trends of PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Science of the Total Environment* 334–335, 279–285.
- Chang, M.B., Chi, K.H., Chang, S.H., Chen, Y.W., 2004. Measurement of PCDD/F congener distributions in MWI stack gas and ambient air in northern Taiwan. *Atmospheric Environment* 38 (16), 2535–2544.
- Council Directive 1999/30/EC, 1999. Relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. *Official Journal L* 163, 41.
- Englert, N., 2004. Fine particles and human health—a review of epidemiological studies. *Toxicology Letters* 149, 235–242.
- European Standard EN 12341, 1998. Air quality—determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter—reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods, Brussels.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T., 1997. Octanol–air partition coefficient as a predictor of partitioning of semivolatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 2289–2296.
- WHO, 2003. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide, report on a WHO working group, 13–15 January 2003, Bonn, Germany. WHO, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Kaupp, H., Towara, J., McLachlan, M.S., 1994. Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in atmospheric particulate matter with respect to particle size. *Atmospheric Environment* 28, 585–593.
- Kurokawa, Y., Takahiko, M., Matayoshi, N., Satoshi, T., Kazumi, F., 1998. Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in various sizes of airborne particles. *Chemosphere* 37, 2161–2171.
- Lee, R.G.M., Jones, K.C., 1999. Gas–particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: measurements and observations on modeling. *Environmental Science and Technology* 33, 3596–3604.
- Lohmann, R., Jones, K.C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes. *Science of the Total Environment* 219, 53–81.
- Lohmann, R., Lee, R.G.M., Green, N.J.L., Jones, K.C., 2000. Gas–particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. *Atmospheric Environment* 34, 2529–2537.
- Oh, J.-E., Choi, J.-S., Chang, Y.-S., 2001. Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models. *Atmospheric Environment* 35, 4125–4134.
- Schnelle, J., Wolf, K., Frank, G., Hietel, B., Gebefugi, I., Kettrup, A., 1996. Particle size-dependent concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analyst* 121, 1301–1304.
- US-EPA, 1986. Second addendum to air quality criteria for particulate matter and sulfur oxides (1982): assessment of newly available health effects information. US Environmental Protection Agency, EPA/600/8-86-020F.
- US-EPA, 1994. Method 1613: tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC–HRMS. October 1994, revision B, EPA 821-B-94-005.
- US-EPA, 1999. Compendium method TO-9A: method for the determination of polychlorinated, polybrominated and brominated/chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in ambient air, second ed. US Environmental Protection Agency.
- Vallack, H.W., Bakker, D.J., Brandt, I., Broström-Lundén, E., Brouwer, A., Bull, K.R., Gough, C., Guardans, R., Holoubek, I., Jansson, B., Koch, R., Kuylenstierna, J., Lecloux, A., Mackay, D., McCutcheon, P., Mocarelli, P., Taalman, R.D.F., 1998. Controlling persistent organic pollutants—what next? Assessment. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 6, 143–175.

4.3. Artículo científico: “*Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain)*”

Esteban Abad, Karell Martínez, Lluís Gustems, Rafael Gómez, Xavier Guinart,

Isabel Hernández, Josep Rivera

Chemosphere 67, 1709-1714, 2007



Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain)

Esteban Abad ^a, Karell Martínez ^a, Lluís Gustems ^b, Rafael Gómez ^b, Xavier Guinart ^b, Isabel Hernández ^b, Josep Rivera ^{a,*}

^a Mass Spectrometry Laboratory/Dioxin Laboratory, Department of Ecotechnologies, IIQAB-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain

^b Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya, Avda. Diagonal 523-525, 08029 Barcelona, Spain

Accepted 26 May 2006

Available online 16 January 2007

Abstract

This work summarizes the results of a ten year surveillance programme on PCDD/F in ambient air carried out in Catalonia (Spain). The study has been conducted by the Dioxin Laboratory of Spanish Council for Scientific Research (CSIC) in collaboration with the Environment Department of the Catalanian Government.

175 samples have been collected throughout Catalonia from 1994 to 2004. Different sampling locations classified as industrial, traffic, urban, suburban and rural sites have been monitored in order to find the most contaminated zones as well as the ones with expected background concentrations.

The highest concentrations found in this study were determined at the industrial locations. Concentrations ranging from 5 to 1196 fg I-TEQ/m³, with a mean value of 140 fg I-TEQ/m³ and from 10 to 357 fg I-TEQ/m³, with a mean value of 72 fg I-TEQ/m³ were determined in industrial and traffic sampling points, respectively. In contrast, the lowest concentrations were found in rural stations, ranging from 5 to 45 fg I-TEQ/m³, with a mean value of 28 fg I-TEQ/m³.

The PCDD/F concentration trend in Catalanian ambient air shown a clear drop of the median values occurred during the study sampling period. A decline of about 70% was observed from 1997–1998 to 2003–2004.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: PCDD/Fs; Dioxins; Furans; Ambient air; Monitoring; Survey

1. Introduction

PCDDs and PCDFs can be formed as unwanted by-products in many anthropogenic processes and their presence in the atmosphere comes mainly from several industrial activities which include, for instance, a variety of thermal processes such as waste management plants, cement kiln plants, sintering plants and other diffuse sources (Fiedler, 1996; Lohmann and Jones, 1998). Furthermore, once released into the atmosphere, these toxicants can be transported far from their original sources and as a result their presence can be determined in remote areas

(Lohmann and Jones, 1998; Lohmann et al., 1999; Baker and Hites, 1999). In this sense, great efforts have been made to increase the knowledge about these pollutants and stringent regulations aiming to protect public health have already been established.

Ambient air is the most important distribution pathway for persistent organic pollutants (POPs) such as polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in the atmosphere. An important process determining the fate (transport, deposition, degradation, etc.) of pollutants in the atmosphere is their partitioning between atmospheric particles and the gas phase (Lohmann and Jones, 1998). Different studies have shown that PCDD/Fs in ambient air are associated with the full size range of atmospheric particles (Chao et al., 2003).

* Corresponding author. Fax: +34 93 204 59 04.

E-mail address: jraeco@iiqab.csic.es (J. Rivera).

Monitoring programs play an important role in public and sanitary decisions. On the one hand, Dioxin inventories have been carried out in several European countries to collect information on the principal emitters of PCDD/Fs to the atmosphere (Quaß et al., 2000, 2004). On the other hand, it can be found in the specialized literature different works dealing with concentrations of PCDD/Fs in ambient air as well as with the influence of incinerators, iron and sintering industries and traffic on ambient air PCDD/F concentrations.

A survey carried out in the Oporto region (Portugal) from 1998 to 1999 revealed PCDD/F concentrations ranging from 24 to 548 fg WHO-TEQ/m³ (Coutinho et al., 2001). A ten year PCDD/F evaluation in ambient air performed in Germany during 1990s reported a great variability of the concentrations depending on the sampling zone. While in Saxony the mean value found was 900 fg I-TEQ/m³, in Bavaria the average value was 29 fg I-TEQ/m³ (Fiedler et al., 2000). PCDD/Fs levels measured in the ambient air in Hsinchu (Taiwan) in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in ranged from 0.058 to 0.127 pg I-TEQ/m³ (Cheng et al., 2003).

Caserini et al. (2004) reported dissimilar concentrations of these organic contaminants depending on the sampling location and the cleaning gas technology used in the incinerators. Values ranging from 22 to 125 fg I-TEQ/m³ in the air samples were found in an agricultural, cattle-breeding, typically flatish area of the Po Valley (Italy), while in an industrial district of the Veneto Region PCDD/Fs concentrations in the air samples were between 144 and 337 fg I-TEQ/m³. Very high concentrations of PCDD/Fs were measured in the surroundings of a secondary aluminium smelter ranging from 141 to 670 fg I-TEQ/m³ (Chen et al., 2004).

In 1994, the Environmental Department (Departament de Medi Ambient) of the Catalanian Government (Generalitat de Catalunya) in collaboration with the Dioxin Laboratory/Mass Spectrometry Laboratory (Department of Ecotechnologies) of the Spanish Council for Scientific Research (CSIC) started a surveillance programme on PCDDs/PCDFs in ambient air. The aim of the study was to determine dioxin levels and to assess temporal trends of the atmospheric content of these pollutants in major industrial sites all over Catalonia. Moreover, samples from urban and rural areas as well as other supposedly non-affected sites were also considered.

2. Materials and methods

2.1. Sampling

One Hundred and eighty three samples were collected through the services of the Department of the Environment from 30 sampling points located in Catalonia. The sampling stations are catalogued in accordance with directive 1999/30/CE (Council Directive, 1999) into two types: (i) emission sources: background (F), traffic (T) and industrial

(I) sources; (ii) sampling site location: urban (U), suburban (S), rural (R). In the majority of cases, sampling points corresponded to urban or suburban sites affected by major sources or traffic. The sampling map can be found in previous works (Abad et al., 2004).

The sampling device consisted of a high volume sampler (HVS) purchased from MCV (Barcelona, Spain). A fibre glass filter was placed on the HVS head followed by polyurethane foam (PUF) as an adsorbent. The process was controlled by spiking the PUF with CSS standard solution (Wellington, Canada) formed by ³⁷Cl-2,3,7,8-TCDD. The HVS was connected to a vacuum pump and between 1000 and 1600 m³ of air mass was collected in 24 h at a sampling flow rate of 45–68 m³/h (Bolt and de Jong, 1993; Abad et al., 1997a).

2.2. Analytical procedure

The PCDD/F determinations carried out in this study have been performed following the minimum requirements of the EPA method 1613 (US-EPA, 1994) that uses the isotope dilution procedure for an unequivocal identification an accurate quantification of the 2,3,7,8 PCDD/F congeners.

2.2.1. Extraction and clean-up

Prior to the extraction process, the samples were spiked with 10 µl of a 15 ¹³C-labelled PCDD/PCDFs solution (EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada) dissolved in 15 ml of acetone. The PCDD/PCDFs were extracted from the PUF and the filter by Soxhlet with 400 ml of toluene (Merck, Germany) during 24 h. The organic extract was concentrated in a rotatory evaporator (Büchi, Switzerland) until 1–2 ml approximately. The toluene was removed by adding 100 ml of hexane (Merck, Germany) and concentrated again until 2–3 ml. The resulting extract was then filtered through a 1 µm PTFE filter into a tube.

The clean-up step was performed in the automated solid phase extraction (SPE) system Power Prep™ (FMS, Inc, MA, USA). The clean-up procedure consists of a sequential array of three different Teflon prepacked columns: multilayer silica, alumina and PX-21 carbon, respectively (FMS Inc, Boston, USA). (Abad et al., 2000). Purified extracts were concentrated first in a rotatory evaporator and next under a gentle nitrogen current until dryness. At this point the internal syringe standard (EPA-1613ISS, Wellington Laboratories, Canada) was added to the vial.

2.2.2. Instrumental analysis

Instrumental analysis was carried out by high resolution gas chromatography (HRGC) coupled to high resolution mass spectrometry (HRMS) on a HP6890 gas chromatograph (Agilent Technologies, CA, USA) equipped with a GC-PAL autosampler (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland) and a DB-5 ms (J&W Scientific, CA, USA) fused silica capillary column (40 m length × 0.18 mm i.d.,

0.18 μm film thickness). The temperature of the injector port was set at 285 °C and the helium flow rate was 1 ml/min. The temperature program was as follows: 140 °C initial (hold for 1 min), next increased at 20 °C/min until 200 °C (hold for 1 min) and finally increased at 5 °C/min to 310 °C (hold for 6 min). The column was connected, through an interface kept at 280 °C to an Autospec Ultima NT high resolution mass spectrometer (MS) (Micromass, Manchester, UK). The MS was operated in positive electron Impact mode (EI+) with an ionization energy of 40 eV in SIM mode and 10000 resolution power (10% valley). The trap current was set at 600 μA and the ion acceleration voltage at 8000 V. Perfluorokerosene (PFK) was used as mass calibrant (Abad et al., 1997b).

2.2.3. Quantification

The isotopic dilution method was used to quantificate the target compounds. In summary, a congener is identified if there is a simultaneous response of the two exact m/z monitored (M and/or $M + 2$ and $M + 4$) within two seconds and relative to its corresponding internal standard. The analytical process is controlled from the beginning by adding 15 $^{13}\text{C}_{12}$ -labelled 2,3,7,8-PCDD/Fs (LCS standard solution, Wellington, Canada) prior to extraction which allows to correct the recovery of the method for each sample as well as the quantification of the native analytes; only two congeners (1,2,3,7,8,9-HxCDD and OCDF) have to be cross-quantified. $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD and $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD are used as instrument internal standard as well as for calculating the recovery of the labelled compound added before the extraction. Relative response factors (RRF) obtained from the calibration curve were used to determine the target compound concentration in the samples.

2.2.4. Quality criteria

The overall reliability of the analytical procedure was assured by means of the use of labelled compounds in each sample as well as the analysis of whole process blank samples. In addition, a special attention was paid to an accurate gas chromatographic separation of the congeners, the sensitivity of the instrument and its resolution power (kept at 10000, 10% valley) and the recovery rates of the analytical procedure. Finally, a successful participation of our laboratory in prestigious international inter-laboratory exercises during the last decade guarantee the results presented here.

3. Results and discussion

In 1994, a comprehensive study on dioxin assessment in ambient air in Northeast Spain (Catalonia) was initiated. The main objective was to get representative data from a wide number of sites potentially affected by industrial activities or traffic exhausts. The results obtained from the analysis of 133 samples, taken at 28 different locations

all over Catalonia from 1994 to 2002 have been reported in previous works (Abad et al., 1997a; Abad et al., 2004).

In this work, results generated during the end of 2002 and in the last surveillance campaign (2003–2004) have been included. Overall results include 175 samples taken from 1994 to 2004 in 30 different sites such as industrial, urban, suburban and rural or non-affected areas. A summary of the results is given in Table 1.

As expected, the findings revealed variable dioxin concentrations depending on both, the influence of potential contamination sources and meteorological conditions. In general terms the new data obtained from the new samples locations did not vary overall results.

3.1. Industrial, traffic and background locations

Industrial locations presented the highest concentrations found in this study. Concentrations ranging from 5 to 1196 fg I-TEQ/ m^3 , with a mean value of 140 fg I-TEQ/ m^3 and from 10 to 357 fg I-TEQ/ m^3 , with a mean value of 72 fg I-TEQ/ m^3 were determined in industrial and traffic sampling points, respectively. On the contrary, concentrations from 8 to 28 fg I-TEQ/ m^3 , with a mean value of 17 fg I-TEQ/ m^3 , were determined in regional background stations. The levels found in urban and suburban stations varied from 8 to 618 and 7 to 1196 fg I-TEQ/ m^3 , with a mean value of 112 and 124 fg I-TEQ/ m^3 , respectively. The lowest concentrations were found in rural stations, ranging from 5 to 45 fg I-TEQ/ m^3 , with a mean value of 28 fg I-TEQ/ m^3 .

3.2. Urban, suburban and rural locations

The urban areas studied mainly received the impact of road traffic. Six sites were chosen for a PCDD/F re-evaluation and two more were examined for first time. Four sites typically classified as representative of urban areas with an industrial activity were assessed again. In general, PCDD/F concentration in urban areas affected by traffic varied from 103 (station 9) to 357 (station 5) fg I-TEQ/ m^3 ($n:25$).

In particular, station 2 was exhaustively evaluated from the beginning of the project because of the presence of two highways and an operating municipal waste incinerator. In this new period of the study, the concentration revealed a decrease in the average value from 75 to 69 fg I-TEQ/ m^3 . Special interest was also focussed in station 5, which was chosen as a typical urban area affected by traffic. Previous results shown a range between 68 and 357 fg I-TEQ/ m^3 ($n:4$) with a mean of 169 fg I-TEQ/ m^3 , finding the highest concentrations at the end of the sampling campaign. This is why this site had been selected to be assessed again and 33 fg I-TEQ/ m^3 of PCDDs/PCDF levels were found. The most recent results obtained at this point proved again the high variability of the dioxin concentrations. Finally, two more new sites, sites coded station 7 and station 8 (traffic) and catalogued as an urban area affected by traffic

Table 1
Concentrations of PCDDs/PCDFs, expressed in fg I-TEQ/m³, in ambient air samples collected from 1994 to 2004 in different sites in Catalonia

Sampling point	Classification	No. of samples	Sampling period	Min.	Max.	Mean
Station 1	UT	1	2000	25	25	25
Station 2	UT	8	1995–2004	13	147	67
Station 3	UT	3	2000–2004	34	129	81
Station 4	UT	4	1999–2001	18	82	55
Station 5	UT	5	1995–2001	33	357	124
Station 6	UT	2	2000–2001	36	52	44
Station 7	UT	2	2001	108	223	166
Station 8	UT	3	2001–2004	28	114	63
Station 9	ST	6	1999–2003	10	138	56
Station 10	ST	14	1995–2003	21	105	54
Station 11	UI	10	1994–2004	46	618	242
Station 12	UI	6	1998–2004	47	406	147
Station 13	UI	9	2000–2003	42	174	98
Station 14	UI	6	1995–1999	168	357	264
Station 15	SI	7	1997–2003	17	306	77
Station 16	SI	9	1997–2004	17	165	49
Station 17	SI	5	1995–2001	43	879	300
Station 18	SI	3	2000–2003	33	255	158
Station 19	SI	1	1998	243	243	243
Station 20	SI	15	1995–2004	24	954	172
Station 21	SI	1	1999	348	348	348
Station 22	SI	13	1999–2004	9	335	93
Station 23	SI	1	2000	132	132	132
Station 24	SI	10	2001–2004	13	1196	234
Station 25	SI	18	1994–2004	7	125	41
Station 26	RI	4	1999–2004	5	32	17
Station 27	RI	3	1999–2000	43	45	44
Station 28	RF	1	2000	21	21	21
Station 29	UF	4	2002–2003	8	28	18
Station 30	UT	1	2004	205	205	205

were also subject of study. In each case, two samples were collected. The dioxin levels varied from 108 to 223 fg I-TEQ/m³ with an average of 160 fg I-TEQ/m³ in the station 7 (moderate traffic) and between 28 and 114 fg I-TEQ/m³ with a mean of 63 fg I-TEQ/m³ in station 8. In both cases, the PCDD/F concentrations are consistent to those found in similar sites. Regarding urban areas affected by industrial activities, three more samples were collected in sampling sites coded as station 11, 12 and 13. While the mean value of the station 11 did not change, about 9% decrease was observed in the samples taken at the rest two stations compared to the results obtained up to 2002 (Table 1) (Abad et al., 2004).

In sampling areas classified as suburban, a total of 112 samples were collected in 13 different sites, two of which were affected by traffic and the rest by industry. Forty-six samples were collected from 1994 to 2000 and 74 samples more up to 2003. In general, concentrations in suburban areas ranged between 5 (station 26) and 1196 (station 24) fg I-TEQ/m³. Nevertheless, as expected, the highest levels were determined in industrial sites, whereas traffic areas presented concentrations ranging from 10 (station 9) to 357 fg I-TEQ/m³ (station 5). The most remarkable point was a decrease in the average values in the two areas affected by traffic when comparing with data reported up to 2000. The average values decrease from 70 to 56 (station 9) and from 88 to 54 (station 10) fg I-TEQ/m³. However,

these findings are comparable or slightly lower to those found in urban areas.

Regarding suburban areas affected by industrial activities, 74 new samples were collected in the period between 2000 and 2002. In general, the highest values have been detected in these zones, being the point coded as station 24 the most contaminated one (1196 fg I-TEQ/m³). In this sense, five points specially examined in previous studies (stations 15, 16, 17, 18, 20 and 22) presented a decrease in the average values in the new sampling period. Finally, seven new samples were taken at the station 24. The results revealed significant dioxin content in ambient air with concentrations between 13 and 1196 fg I-TEQ/m³. This site will, thus, be subject to a future re-evaluation.

Rural and background areas were also subject of study. Eight samples collected in three different sites revealed overall results ranging from 5 to 45 fg I-TEQ/m³ with a mean of 28 fg I-TEQ/m³, whereas background stations (28 and 29) presented concentrations of 8 to 28 fg I-TEQ/m³. In general, overall results are comparable to those reported in other works (Fiedler et al., 2000; Bolt and de Jong, 1993; Cleverly et al., 2000).

3.3. Temporal trends

The PCDD/F concentration trend in Catalanian ambient air is shown in Fig. 1. It is noticeable the decrease of the med-

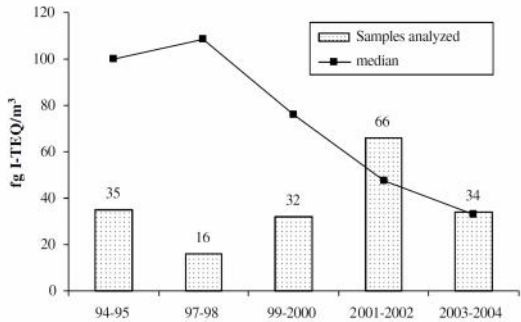


Fig. 1. Ambient air 2,3,7,8-PCDD/F concentration trend in Catalonia (Spain).

ian values occurred during the sampling period of this study. A decline of about 70% was observed from 1997–1998 to 2003–2004. It could be owed to the use of more efficient gas cleaning systems by the principal PCDD/F emitters linked to a greater concern for the protection of the environment of the population in general and the efforts made to reduce the PCDD/F emission from the primary sources. Similar PCDD/F ambient air concentration drop were reported in Germany by Hiester et al. (1995).

3.4. Profiles

PCDD/F profiles of the samples studied were the same regardless the classification of the sampling point and subsequently the PCDD/F concentration (Fig. 2). At first

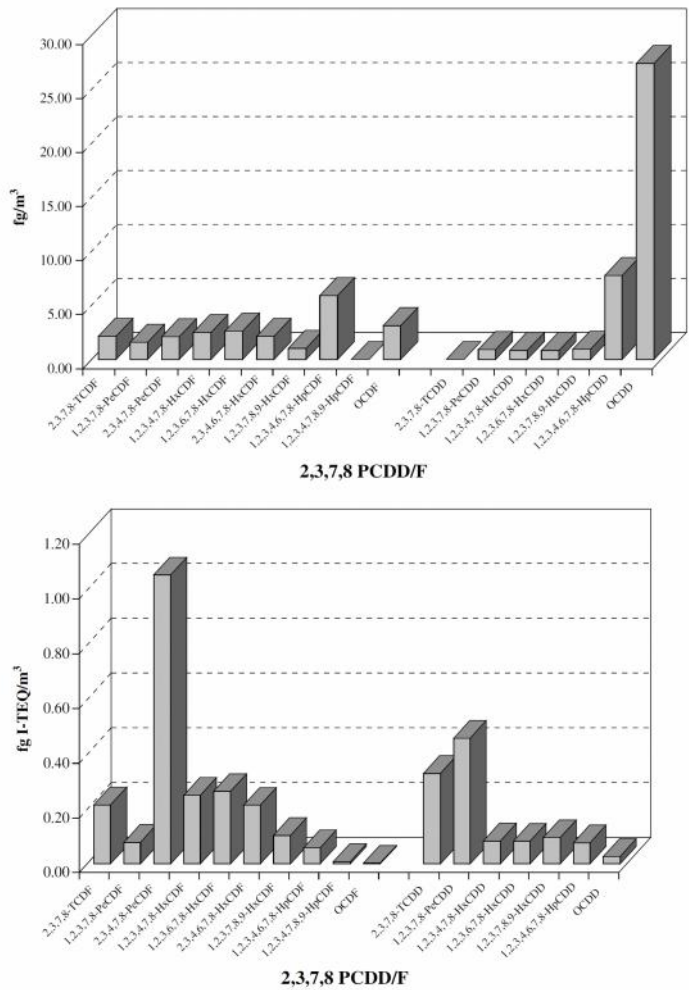


Fig. 2. Ambient air 2,3,7,8-PCDD/F typical profile found in the different samples (urban, rural or industrial zones) taken in Catalonia regardless the site they were collected.

glance it can be observed that 2,3,7,8 PCDD/F profiles are dominated by OCDD (40–55%) followed by 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD (12–20%) and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (5–10%). In the same way, 2,3,4,7,8-PeCDF (30–35%) and 1,2,3,7,8-PeCDD (12–17%) are the most contributing congeners to the overall TEQ of the samples. These results agree with the ones reported by Alcock et al. (2001) in samples taken for a national dioxin inventory in UK. Similar profiles were found in samples collected during a PCDD/F survey in Sao Paulo, Brazil in 2000 and 2001. In this study three different sampling points influenced by intense vehicular traffic, a hospital waste incinerator or industrial emissions were considered (De Assunção et al., 2005). In the same way, these profiles were also found in other studies carried out by our research group comparing ambient air sampler devices (Martínez et al., 2006) independently of the sampling method used.

Acknowledgements

The authors wish to thank Ms. M.G. Martrat and Mr. M.A. Adrados for sample preparation and Mr. Jordi. Sauló for the mass spectrometric analyses.

References

- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., 1997a. PCDD/PCDF from emission sources and ambient air in Northeast Spain. *Chemosphere* 35, 453–463.
- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., 1997b. Application of DB-5 ms gas chromatography column for the complete assignment of 2,3,7,8-substituted polychlorodibenzo-*p*-dioxins and polychlorodibenzofurans in samples from municipal waste incinerator emissions. *J. Chromatogr. A* 786, 125–134.
- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., 2000. Application of an automated cleanup system for the analysis of PCDD/PCDF in environmental samples. *J. Chromatogr. A* (893/2), 3383–3391.
- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., Gustems, L.L., Massagué, G., Puig, O., 2004. Temporal trends of PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Sci. Total Environ.*, 279–285.
- Alcock, R.E., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2001. A congener-specific PCDD/F emissions inventory for the UK: do current estimates account for the measured atmospheric burden? *Chemosphere* 43, 183–194.
- Baker, J.I., Hites, R.A., 1999. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the remote north Atlantic marine atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 33, 14–20.
- Bolt, A., de Jong, A.P.J.M., 1993. Ambient air dioxin measurement in The Netherlands. *Chemosphere* 27, 73–81.
- Caserini, S., Cernuschi, S., Giugliano, M., Grosso, M., Lonati, G., Mattaini, P., 2004. Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants. *Chemosphere* 54, 1279–1287.
- Chao, M.R., Hu, Ch.W., Ma, H.W., Chang-Chien, G.P., Lee, W.J., Changa, L.W., Wu, K.Y., 2003. Size distribution of particle-bound polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of a municipal incinerator. *Atmos. Environ.* 37, 4945–4954.
- Chen, S.J., Lee, W.S., Chang-Chien, G.P., Wang, L.C., Lee, W.J., Kao, J.H., Hu, M.T., 2004. Characterizing polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the surrounding environment and workplace of a secondary aluminum smelter. *Atmos. Environ.* 38, 3729–3732.
- Cheng, P.S., Hsu, M.S., Ma, E., Chou, U., Ling, Y.C., 2003. Levels of PCDD/FS in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu. *Chemosphere* 52, 1389–1396.
- Cleverly, D.H., Winters, D., Ferrario, J., Schaum, J., Schweer, G., Buchert, J., Greene, C., Dupuy, A., Byrne, C., 2000. The national dioxin air monitoring network (NDAMN): results of the first year of atmospheric measurements of CDDs, CDFs and dioxin-like PCBs in rural and agricultural areas of the United States: June 1998–June 1999. *Organohalogen Compd.* 45, 248–251.
- Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. *Official Journal L* 163, 29/06/1999, 41.
- Coutinho, M., Ferreira, J., Gomes, P., Mata, P., Borrego, C., 2001. Atmospheric baseline levels of PCDD and PCDF in the region of Oporto. *Chemosphere* 43, 497–500.
- De Assunção, J.V., Pesquero, C.R., Bruns, R.E., Carvalho, L.R.F., 2005. Dioxins and furans in the atmosphere of São Paulo City, Brazil. *Chemosphere* 58, 1391–1398.
- Fiedler, H., 1996. Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment. *Chemosphere* 32, 55–64.
- Fiedler, H., Rottler, H., Peichl, L., Knetsch, G., Basler, A., 2000. Concentrations of PCDD/PCDF in atmospheric sample in Germany. *Organohalogen Compd.* 45, 264–268.
- Hiester, E., Bruckmann, P., Böhm, R., Eynck, P., Gerlach, A., Müller, W., Ristow, H., 1995. Pronounced decrease of PCDD/PCDF burden in ambient air. *Organohalogen Compd.* 24, 147–152.
- Lohmann, R., Jones, K.C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes. *Sci. Total Environ.* 219, 53–81.
- Lohmann, R., Gree, J.J.L., Jones, K.C., 1999. Detailed studies of the factors controlling atmospheric PCDD/F concentrations. *Sci. Total Environ.* 33, 4440–4447.
- Martínez, K., Abad, E., Gustems, L.L., Manich, A., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I., Rivera, J., 2006. PCDD/Fs in ambient air: TSP and PM10 sampler comparison. *Atmos. Environ.* 40, 567–573.
- Quaß, U., Fernmann, M., Bröker, G., 2000. Steps towards a European dioxin emission inventory project—final results. *Chemosphere* 40, 1125–1129.
- Quaß, U., Fernmann, M., Bröker, G., 2004. The european dioxin air emission inventory project—final results. *Chemosphere* 54, 1319–1327.
- US-EPA. Method 1613: Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. October 1994, revision B. EPA 821-B-94-005.

4.4. Artículo científico: “*Assessment of the emission of PCDD/Fs and PCBs from an industrial area over a nearby town using a selective wind direction sampling device*”

Karell Martínez, Joan Rivera Austrui, Eric Jover, Manuela Ábalos, Josep Rivera,
Esteban Abad

Environmental Pollution 158, 764-769, 2010



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol



Assessment of the emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from an industrial area over a nearby town using a selective wind direction sampling device

Karell Martínez^a, Joan Rivera Austrui^a, Eric Jover^b, Manuela Ábalos^a, Josep Rivera^a, Esteban Abad^{a,*}

^a Lab. of Dioxins, Mass Spectrometry Laboratory, Environmental Chemistry Department, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain

^b FEMAN group, IN2UB, Applied Physics and Optics Department, Physics Faculty, University of Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

Selective ambient air samplers provide a valuable information on POP emission sources

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 June 2009

Received in revised form

25 September 2009

Accepted 5 October 2009

Keywords:

dl-PCBs

PCDD/Fs

Ambient air

Selective sampling device

WindSelect+

PCA

ABSTRACT

The development of new sampling devices or strategies to assess the concentration of persistent organic pollutants (POPs) in the environment has increased in the last two decades. In this study, a selective sampling device was used to evaluate the impact of potential local sources of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyl (dl-PCBs) emissions on the ambient air levels of such compounds in a town near an important industrial estate. Average concentrations of target compounds of up to 2.5 times for PCDD/Fs and 2 times for dl-PCBs were found to come from the industrial state confirming this area as the main responsible for the majority of such compounds reaching the town.

This finding was supported by a PCDD/F and dl-PCB sample profile analysis and a principal component analysis (PCA), which established a direct link between the dioxin-like compounds found in the samples collected in the town and their source.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Concern about the emission of Persistent Organic Pollutants (POPs) and the concentration of such contaminants in ambient air has increased considerably in the last decades. A large number of studies have been published in the last decade such as European and US dioxin inventories (Quaß et al., 2004) and the number of scientific papers dealing with this issue has increased dramatically (Abad et al., 2007; Cleverly et al., 2007; Correa et al., 2004; Hunt, 2008; Choi et al., 2008a).

The main emitters of POPs to the atmosphere have changed since the nineteen nineties. Municipal solid waste incinerators (MSWI) have been replaced by the metallurgic industries (Quaß et al., 2004), which include high-temperature steel production, smelting operations, and scrap metal recovery furnaces, which are typical sources of dioxins (Kulkarni et al., 2008). This change stems from the establishment of legal limits in Europe (standard EN-1948) and the efforts of environmental authorities to implement the measure in a reasonable period. The prominence of the metallurgic sector has increased significantly and monitoring programs are being developed in several European countries to

assess the impact of such industries on the concentration of POPs in the environment.

Ferrous and non-ferrous metal production is one of the largest sources of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyl (dl-PCBs) emissions, and their release occurs mainly via two routes: the air or solid residues (Fiedler, 2007). Wang et al. (2009) reported that the annual PCDD/F contribution of metallurgical industries was around 98% of the total emission, compared to the 2% of waste incinerators in an industrial park with a large number of metal sector plants. In addition, Joung et al. (2007) found heavy char and melted char slag with up to 70 and 2.43 ng TEQ/kg in respectively, from an automobile shredder in South Korea. In Europe, iron ore sinter plants is the most important emission source of PCDD/Fs in the environment, nevertheless this situation could change in the near future with the available technology since low dioxin emissions have been observed in some plants from countries such as Austria, The Netherlands, Germany and Belgium where abatement systems or new sinter cooling facilities have been installed. On the other hand, electric arc furnace (EAF) works presented low emission values compared to sinter plants but their numbers are increasing, and significant abatement measures have not been applied (Quaß et al., 2004).

Collecting samples from the chimney stacks at such installations would provide data on POP emissions, but this is not always possible so alternative or indirect sampling strategies

* Corresponding author. Tel.: +34 934006100; fax: +34 932045904.
E-mail address: esteban.abad@idaea.csic.es (E. Abad).

Table 1
PCDD/F ambient air results obtained in the three sampling campaigns carried out in this study.

Congénere	April 2007		May 2007		June 2007	
	Sector 1 (pg totals)	Sector 2 (pg totals)	Sector 1 (pg totals)	Sector 2 (pg totals)	Sector 1 (pg totals)	Sector 2 (pg totals)
2,3,7,8-TCDF	57.43	21.03	14.18	14.51	7.97	8.87
1,2,3,7,8-PeCDF	60.74	20.71	15.44	13.44	7.02	6.67
2,3,4,7,8-PeCDF	122.35	35.44	33.46	20.91	13.12	10.98
1,2,3,4,7,8-HxCDF	83.26	32.92	21.48	21.77	8.64	7.82
1,2,3,6,7,8-HxCDF	85.50	31.86	22.32	18.35	8.47	7.08
2,3,4,6,7,8-HxCDF	128.62	44.84	30.23	27.21	11.78	9.45
1,2,3,7,8,9-HxCDF	10.94	17.83	3.00	2.03	1.22	1.25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	175.71	102.15	48.77	65.51	19.39	20.62
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	45.71	17.88	10.25	13.76	4.40	4.07
OCDF	115.81	62.05	30.56	50.79	14.01	14.55
2,3,7,8-TCDD	4.22	3.81	1.78	2.77	0.52	0.78
1,2,3,7,8-PeCDD	12.47	6.01	4.02	3.73	2.07	2.62
1,2,3,4,7,8-HxCDD	10.58	5.24	3.23	4.16	2.07	2.26
1,2,3,6,7,8-HxCDD	36.81	12.18	9.55	8.75	3.74	3.78
1,2,3,7,8,9-HxCDD	22.06	10.51	5.94	6.40	2.53	3.48
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	119.50	95.29	35.94	59.54	17.96	23.13
OCDD	196.39	264.30	72.49	168.80	39.32	64.66
Sampling period	32 days		29 days		29 days	
Sample volume (m ³)	579	1097	468	1067	328	662
TOTAL I-TEQ (fg/m ³)	121.91	45.69	71.10	25.96	41.39	19.44
Ratio _{Sector 1/Sector 2}	2.67		2.74		2.13	

Sector 1: ambient air coming from the industrial state.
Sector 2: air coming from town.

have been developed. Moreover, contamination evaluation at sensitive sites such as towns close to industrial estates is also interesting from a toxicological point of view. Various sampling methods and devices have been used to monitor POPs in ambient air being high volume air samplers the most used devices (Abad et al., 2007). However, alternative sampling approaches have been developed, such as passive samplers which use adsorbent materials like XAD-2 resin or polyurethane foam (PUF) disks to trap the contaminants (Kláňová et al., 2006). Here, we propose a sampling method to assess the influence of local sources on the quality of a surrounding environment. A high volume sampler that performs selective sampling based on wind direction and velocity was used for that purpose. As a result, we can compare the influence of possible individual POP sources on the air at a specific location.

The aim of this study is to use the selective high volume sampling device (WindSelect+) to assess the influence of PCDD/F and dl-PCB emissions from an industrial estate on the ambient air of a nearby town in Catalonia, northern Spain.

2. Materials and methods

The study site was located in a median size Catalanian town (population about 28,000) near a busy highway and close to an industrial estate containing chemical, pharmaceutical and metallurgy plants, an industrial shedder and a large steel works. The sampling device was placed on the roof of a school, about 300 m from the main industrial plant: a steelworks that uses an electric-arc furnace to refine scrap metal.

Samples were collected monthly between April and June 2007 in order to analyze dioxins and dl-PCBs. Sampling device (WindSelect+, MonitoringSystems GmbH, Bad Vöslau, Austria) used in this study was equipped with two cartridges. This is a high-volume sampler that collects separate samples depending on wind direction and speed. It is based on an ultrasonic sensor that measures wind direction

Table 2
DL-PCB ambient air results obtained in the three sampling campaigns carried out in this study.

Congénere	April 2007		May 2007		June 2007	
	Sector 1 (pg totals)	Sector 2 (pg totals)	Sector 1 (pg totals)	Sector 2 (pg totals)	Sector 1 (pg totals)	Sector 2 (pg totals)
PCB-81	112.42	100.18	74.37	89.73	42.89	87.67
PCB-77	1281.43	1574.42	1200.14	1819.98	894.64	1814.97
PCB-126	129.40	90.42	84.52	85.47	57.35	80.96
PCB-169	19.93	9.99	17.97	22.73	7.84	7.33
PCB-123	1441.48	273.45	975.22	1185.54	699.90	1294.35
PCB-118	10347.66	11757.46	1691.07	2015.56	1197.06	2173.65
PCB-114	437.05	445.84	249.72	367.26	175.82	356.09
PCB-105	3560.27	3906.64	3283.39	3845.79	2543.04	4623.19
PCB-167	331.24	354.87	369.11	407.81	235.55	406.77
PCB-156	790.42	765.48	746.65	758.10	487.87	792.61
PCB-157	160.00	146.27	147.28	135.62	92.32	146.04
PCB-189	79.22	57.06	78.81	67.75	41.26	50.40
Sampling period	32 days		29 days		29 days	
Sample volume (m ³)	579	1097	468	1067	328	662
TOTAL I-TEQ (fg/m ³)	26.78	10.56	21.23	9.66	20.54	14.84
Ratio _{Sector 1/Sector 2}	2.54		2.20		1.38	

Sector 1: ambient air coming from the industrial state.
Sector 2: air coming from town.

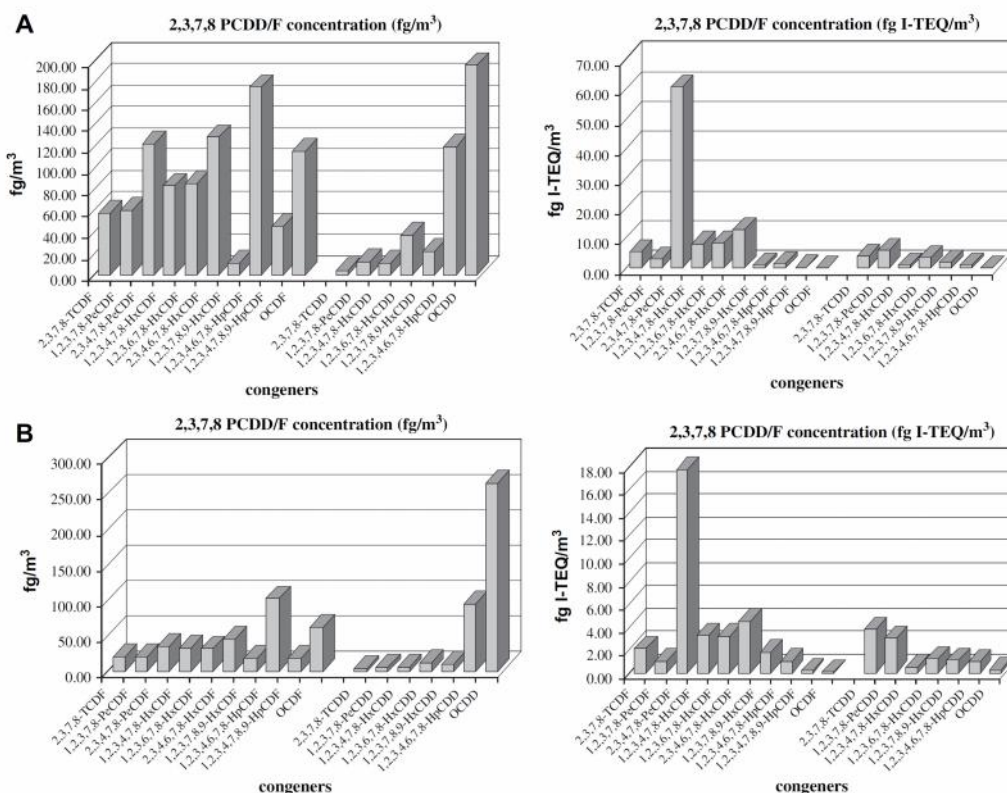


Fig. 1. Typical PCDD/F profiles: A – Sector 1 (air coming from the industrial estate); B – Sector 2 (air coming from the town).

and speed from the acoustic run time between four detection points. The sensor operating range is 0–360° (wind direction) and 0–60 m/s (wind speed). This device is also equipped with a sucking unit made up of pump and a temperature-compensated gas meter. A calm-wind limit is defined and air is sucked in through the corresponding cartridge when the wind speed is above this limit. The device was configured to collect air coming from the industrial estate through cartridge 1 (sector 1) and from the direction of the town through cartridge 2 (sector 2) at a flow rate of 5 m³/h. A 90° degree windows separates both Sectors and a 90° wind direction window was selected for each sector.

Each cartridge was filled with a 50 mm Polyurethane foam (PUF) adsorbent and a plain particle filter. Both PUFs were spiked with ³⁷Cl-2,3,7,8-TCDD and ¹³C-PCB-60, 127 and 159 (CSS and P48W-SS standard solutions, Wellington, Canada).

Briefly, analytical methodology is based on a Soxhlet extraction with toluene (Merck, Darmstadt, Germany) of the PUF and the particle filter for 24 h followed by clean-up and fractionation in an automated solid phase extraction (SPE) system Power PrepTM (FMS, Inc, MA, USA). Samples were analyzed on an Agilent gas chromatograph fitted with a DB-5ms (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness) fused silica column (J&W Scientific, CA, USA) coupled to an AutoSpec Ultima NT high resolution mass spectrometer (Waters, Manchester, UK). Analytes were identified and measured by the isotope dilution method (Abad et al., 2007; Martínez et al., 2007).

3. Results and discussion

The PCDD/F and dl-PCB results (Tables 1 and 2) correspond to the 2 sectors defined in this study during the three sampling campaigns from April to June 2007. Dioxin concentrations in Sector 1 (industrial estate) ranged from 41.39 to 121.91 I-TEQ fg/m³ and from 45.69 to 19.44 I-TEQ fg/m³ in Sector 2 (town). Concentrations decreased progressively throughout the period just like in a study

carried out in Bavaria, Germany, where a clear seasonal trend was identified with lower ambient air PCDD/F concentrations in summer (Fiedler, 1999; Choi et al., 2008b; Kirchner et al., 2006). Similar concentrations were reported by Abad et al. (2007) in a comprehensive study in Catalonia, where a mean value of 140 fg/m³ was found in an area with high industrial activity. In the same way, Martínez et al. (2006) reported values ranging from 52 to 136 fg/m³ at stations classified as urban-industrial.

PCDD/F profiles found in Sector 1 are consistent with those reported by other authors in emission samples from metallurgical industries such as sinter plants, secondary aluminum and copper smelters and steel making plants (Wang et al., 2009; Aries et al., 2006). Although furans are the main contributors to the overall toxicity of the samples, the most concentrated congener is OCDD, closely followed by OCDF (Fig. 1). Among the other congeners, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 2,3,4,6,7,8-HxCDF and 2,3,4,7,8-PeCDF stand out from the rest of target compounds.

dl-PCB concentrations recorded in this study behaved differently from the dioxins, although, as occurred with PCDD/Fs, the concentration in Sector 1 are about double those in Sector 2 (Table 2). In Sector 1, dl-PCB concentrations ranged from 20.54 to 26.78 I-TEQ fg/m³ with the lowest value in June. Choi et al. (2008a) reported similar average dl-PCB concentrations in a steel complex in Southern Korea. In Sector 2 ranged from 9.66 to 14.84 I-TEQ fg/m³ with the highest concentration in June. Regarding dl-PCB seasonal trends Fiedler (1999) found opposite seasonal trends for dl-PCBs

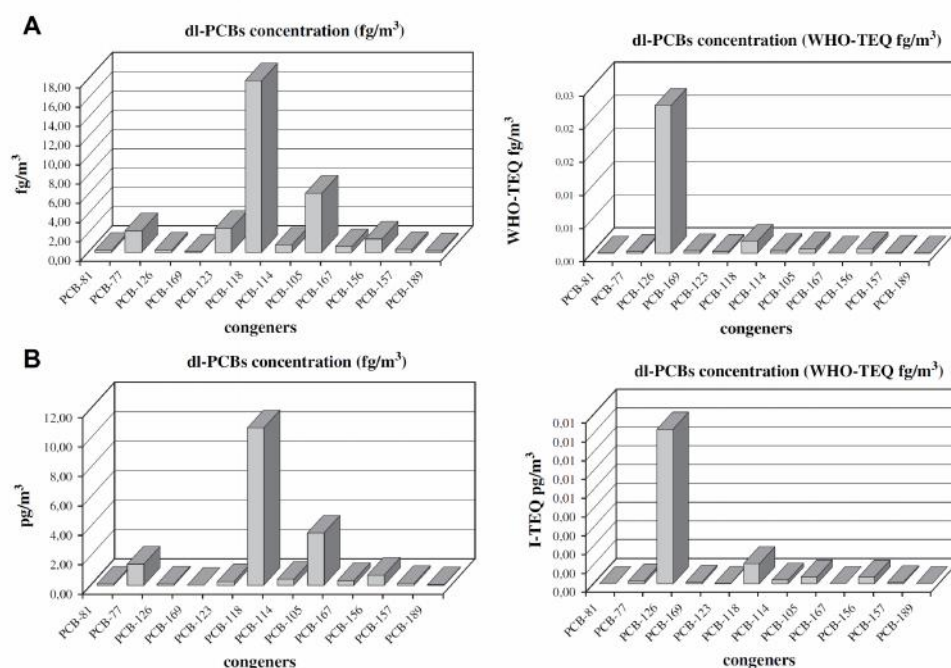


Fig. 2. Typical dl-PCB profiles: A – Sector 1 (air coming from the industrial state); B – Sector 2 (air coming from the town).

(low concentrations in winter) compared to dioxins. This trend does not exactly match the results found in the present study.

The dl-PCB profiles found in each sector are similar, with only a slight difference in PCB-123, which was more concentrated in Sector 1 (Fig. 2). This small difference in the PCB-123 concentration could be typical in samples related with the steel industries, since the same fact was reported by Choi et al. (2008a) in a South Korean steel complex sample. dl-PCB distribution congeners for both Sectors are dominated by PCB-118, PCB-105 and PCB-77. This finding was unexpected because it is assumed that sources from which these dl-PCBs come from are completely different, one coming from the urban surrounding and the other from an industrial state dominated

by a steelwork. Nevertheless, comparable profiles were encountered by Chi et al. (2008) in Northern Taiwan, when assessing the influence of an Asian dust storm on the concentration of dl-PCBs in ambient air. In that case, even though this event trebled the dl-PCB concentrations in ambient air, the storm did not significantly alter the dl-PCB profiles. The similarity among profiles with different origins (Choi et al., 2008a; Cleverly et al., 2007) could indicate that there is basically a unique dl-PCB profile.

The most important finding, although it was expected, is the target compound concentration ratio between two sectors (Ratio Sector 1/Sector 2). Average concentration ratios were 2.5 for PCDD/Fs and 2 for dl-PCBs. This means that the industrial area has

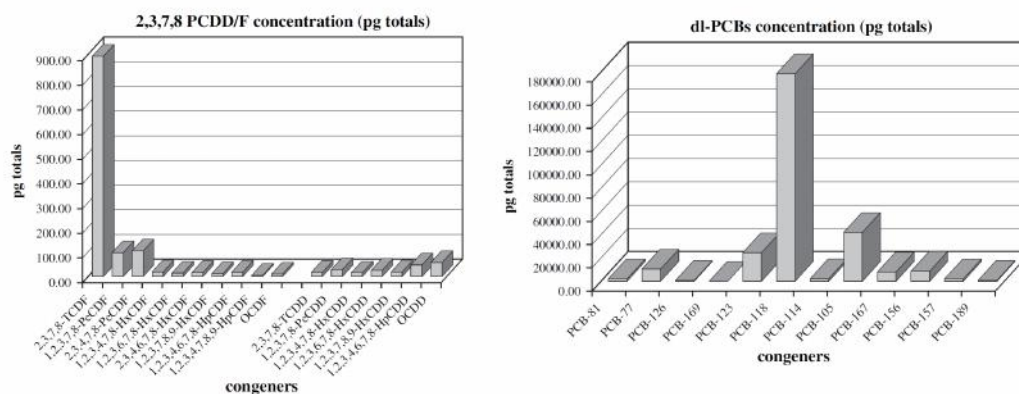


Fig. 3. PCDD/F and dl-PCBs concentration profiles of a sample taken at a cement plant stack located near to the sampling point.

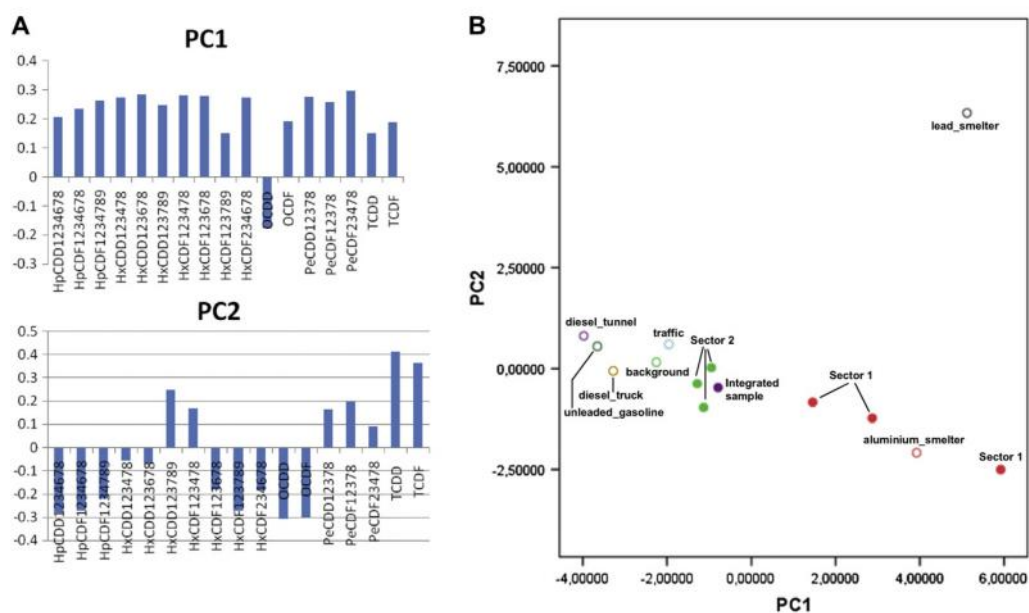


Fig. 4. PCDD/F Principal Component Analysis (PCA) approach. A. Loadings, B. scores.

a significant influence on the PCDD/F and dl-PCB ambient air concentrations of the town.

The possible influence on the Sector 1 samples of one of the main organic compound emitters (a cement plant) in this zone was

discarded by comparing the PCDD/F profiles of samples taken following the EN1948 European Standard (2006) in the cement plant main stack with Sector 1 sample profiles. Dioxin sample profiles from Sector 1 (previously described) and cement plant

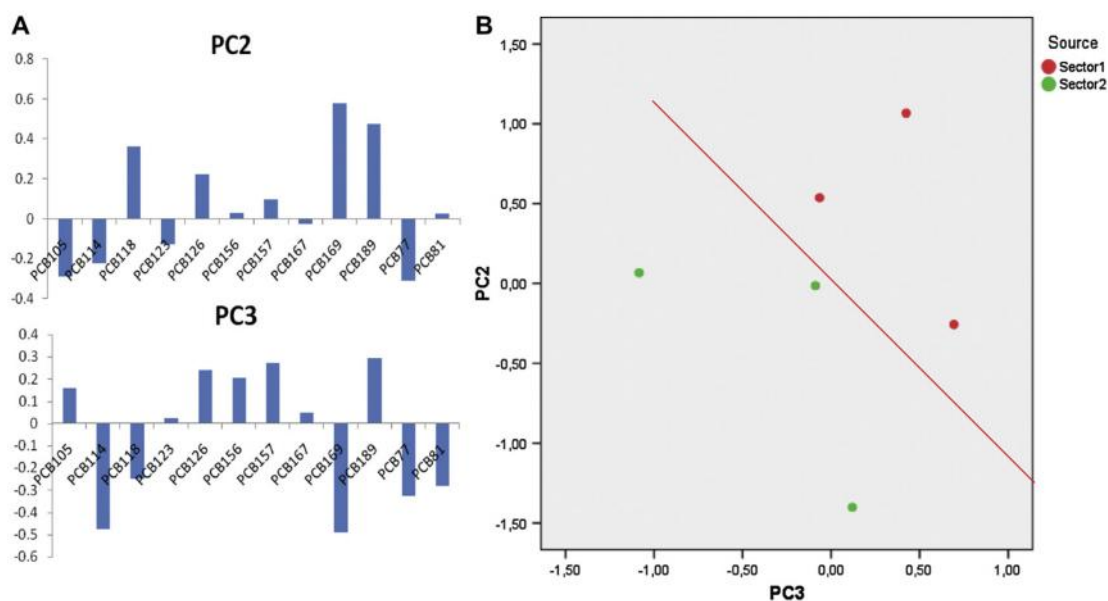


Fig. 5. DI-PCB Principal Component Analysis (PCA) approach. A. Loadings. B. scores.

(which has a dominant 2,3,7,8-TCDF) were completely different, confirming that this cement plant has no impact on the samples taken in Sector 1 (Fig. 3).

3.1. Statistical analysis

A statistical approach to the results helped to identify the source of these pollutants. In order to compare sample profiles with reported patterns (Cleverly et al., 1997), a Principal Component Analysis (PCA) approach was chosen using the 17 PCDD/Fs analyzed congeners as variables. The first two Principal Components explain 91% of the sample variance and discriminate between Sector 1 and Sector 2 samples (Fig. 4). Sector 1 samples are similar to the aluminum smelter sample profile; therefore, the steelworks can be identified as one of the major sources of dioxins in this wind direction. Sector 2 samples show a more mixed pattern and are located between the traffic emission sample group and the aluminum smelter, and therefore could be influenced by several sources, including traffic emission from the nearby highway and from the steelwork due to minor turbulent flows. Moreover, the presence of other minor sources cannot be excluded.

PC1 showed positive values for Sector 1, aluminum and lead smelter samples and negative values for all the others. As can be observed in PC1 loadings those negative values are related with higher relative levels of OCDD. PC2 is useful to separate aluminum smelter influence from lead smelter influence which is characterized by higher relative levels of tetra-chlorinated congeners.

It should be pointed out that purple dot (integrated sample) corresponds to a sample taken using a classic high volume sampler at the same site as Windselect+. This sample shows a similar pattern to Sector 2 samples and closely related to traffic influence (Fig. 4) and as can be observed it is located between Sector 1 and Sector 2 samples. Therefore, in this case, only selective air sampling reveals the influence of the steelwork on air quality in the area studied, which might be missed if only integrated sampling were considered.

For dl-PCBs, direct comparison of I-TEQ values discriminates between Sectors 1 and 2. However, dl-PCB PCA is less useful than the one obtained for PCDDs/Fs because the differences between the profiles for Sector 1 and Sector 2 are less evident. In order to discriminate between the two wind directions, PC2 and PC3 were used even, although, together, they only explain 8% of the samples variance (Fig. 5).

4. Conclusions

Windselect+ is a valuable tool to identify PCDD/Fs and dl-PCBs sources and assess their potential influence. The electric arc-furnace steelworks has a strong impact on town air quality, as shown by its relative contribution to PCDD/F and dl-PCB concentrations in ambient air.

References

- Abad, E., Martínez, K., Gustems, L., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I., Rivera, J., 2007. Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Chemosphere* 67, 1709–1714.
- Aries, E., Anderson, D.R., Fisher, R., Fray, T.A.T., Hemfrey, D., 2006. PCDD/F and “Dioxin-like” PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK. *Chemosphere* 65, 1470–1480.
- Chi, K.H., Hsu, S.C., Wang, S.H., Chang, M.B., 2008. Increases in ambient PCDD/F and PCB concentrations in Northern Taiwan during an Asian dust storm episode. *Science of the Total Environment* 401, 100–108.
- Choi, S.D., Baek, S.Y., Chang, Y.S., 2008a. Atmospheric levels and distribution of dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of an iron and steel making plant. *Atmospheric Environment* 42, 2479–2488.
- Choi, M., Ho, S., So, B., Cai, Z., Lau, A., Wong, M., 2008b. PCDD/F and dioxin-like PCB in Hong Kong air in relation to their regional transport in the Pearl River Delta region. *Chemosphere* 71, 211–218.
- Cleverly, D., Schaum, J., Schweer, G., Becker, J., Winters, D., 1997. The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-p-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States. *Organohalogen Compounds* 32.
- Cleverly, D., Ferrario, J., Byrne, C., Riggs, K., Joseph, D., Hartford, P., 2007. A general indication of the contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States. *Environmental Science and Technology* 41, 1537–1544.
- Correa, O., Rifai, H., Raun, L., Suarez, M., Koenig, L., 2004. Concentrations and vapor–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX. *Atmospheric Environment* 38, 6687–6699.
- EN-1948-1,2,3, 2006. European Standard, Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs. European Committee for Standardization, Brussels.
- Fiedler, H., 1999. Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, Task 2 – Environmental Levels – October 1999. Report produced for the European Commission DG Environment. UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR).
- Fiedler, H., 2007. National PCDD/PCDF release inventories under the Stockholm convention on persistent organic pollutants. *Chemosphere* 67, S96–S108.
- Hunt, G., 2008. Atmospheric concentrations of PCDDs/PCDFs in Metropolitan Hartford Connecticut – current levels and historical data. *Chemosphere* 73, S106–S113.
- Joung, H.T., Seo, Y.C., Kim, K.H., 2007. Distribution of dioxins, furans, and dioxin-like PCBs in solid products generated by pyrolysis and melting of automobile shredder residues. *Chemosphere* 68, 1636–1641.
- Kirchner, M., Henkelmann, B., Jakobi, G., Kotalik, J., Fischer, N., Oxyinos, K., Schramm, K.W., 2006. Concentration measurements of PCDD/F in air and spruce needles in the Bavarian Forest and Bohemian Forest (Sumava): first results. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 68–74.
- Klánová, J., Kohoutek, J., Hamplová, L., Urbanová, P., Holoubek, I., 2006. Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1. Performance assessment for seasonal and spatial variations. *Environmental Pollution* 144, 393–405.
- Kulkarni, P.S., Crespo, J.G., Afonso, C.A.M., 2008. Dioxins sources and current remediation technologies – a review. *Environment International* 34, 139–153.
- Martínez, K., Abad, E., Gustems, L., Manich, A., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I., Rivera, J., 2006. PCDD/Fs in ambient air: TSP and PM10 sampler comparison. *Atmospheric Environment* 40, 567–573.
- Martínez, K., Adrados, M.A., Sauló, J., Austrui, J.R., Abad, E., Rivera, J., 2007. Strategy for the analysis of PCDD/Fs and DL-PCBs in fly ashes and emissions from stationary sources. *Organohalogen Compounds* 69, 1114–1117.
- Quaß, U., Fermann, M., Bröker, G., 2004. The European dioxin air emission inventory project—final results. *Chemosphere* 54, 1319–1327.
- Wang, J.B., Hung, C.H., Hung, C.H., Chang-Chien, G.P., 2009. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran emissions from an industrial park clustered with metallurgical industries. *Journal of Hazardous Materials* 161, 800–807.

4.5. Discusión de resultados

Los resultados de la comparación de las captaciones realizadas según el tamaño de partícula (TSP o PM₁₀) presentados en este capítulo, confirman que aunque existen diferencias significativas entre las concentraciones de PCDDs y la suma de PCDD/Fs, no hay diferencias en el valor de I-TEQ global de las muestras analizadas, por lo que se puede considerar que los muestreos con los dos tipos de captadores proporcionan resultados comparables para esta familia de compuestos. En este sentido, los resultados obtenidos por nuestro laboratorio en colaboración con la Generalitat de Cataluña desde 1994, del cual presentamos en esta memoria datos correspondientes a los primeros 10 años (apartado 4.3), son completamente comparables a los resultados obtenidos desde el 2004 hasta la actualidad, ya que el programa de vigilancia continua con total vigencia. Asimismo, esta afirmación es extensible al captador direccional ya que se puede considerar como un captador tipo TSP.

Actualmente no existe ninguna referencia, dentro del marco regulatorio a nivel Europeo, en términos de calidad del aire, que indique niveles de referencia para PCDDs/PCDFs y dl-PCBs. Los documentos más relevantes en este ámbito, como pueden ser la Guía de calidad del aire en Europa (WHO, 2000) y la Directiva 2008/50/CE, no incluyen estas dos familias de compuestos, ya que aunque reconocen que las concentraciones de estos contaminantes en aire son una fuente importante en la contaminación de los alimentos, su exposición por vía inhalatoria en los seres humanos solo representa el 1-2% de la exposición total respecto a la ingesta producida a través de la dieta en el caso de los dl-PCBs y el 5% en PCDD/Fs. No obstante, en la literatura se pueden encontrar valores de referencia relativos a estos compuestos en función del tipo de zona de estudio (Lohmann y Jones, 1998) tal y como se indica en la tabla 4.1. En general, las concentraciones obtenidas durante el plan de vigilancia llevado a cabo en Cataluña entre los años 1995 y 2004, concuerdan con los valores típicos publicados por estos autores, tal y como se puede apreciar en la tabla 1 (apartado 4.3), aunque algunas zonas clasificadas como suburbanas-industriales (SI) presentaron valores superiores.

Tabla 4.1. Concentraciones típicas de PCDD/Fs en muestras de aire ambiente (Lohmann y Jones, 1998).

Niveles (fg I-TEQ/m ³)	Σ2,3,7,8 PCDD/F (pg/m ³)	Zona
< 10	< 0,5	remota
20-50	0,5-4	Rural
100-400	10-100	Urbana o industrial

Por otra parte, en algunos países o regiones se han establecido valores de referencia para evaluar la calidad del aire respecto a los CTDs (tabla 4.2). Al comparar estos criterios de calidad del aire reflejados en la tabla 4.2 con los valores presentados en la figura 1 (apartado 4.3), observamos que estos valores cumplirían ampliamente con los estándares de calidad establecidos en Japón, Corea del Sur y el Estado de Connecticut (Estados Unidos). Por el contrario, si se considera el límite establecido actualmente en el estado de Ontario (Canadá), mucho más estricto, la mayoría de las estaciones de muestreo, con excepción de las zonas rurales y algunas urbanas, sobrepasan este valor. Este límite de referencia canadiense ha sido actualizado recientemente pasando de los 5000 fg I-TEQ/m³ (OME, 2001) hasta los 100 fg I-TEQ/m³ (tabla 4.2). Sin embargo, desde nuestro punto de vista creemos que establecer un valor de esa naturaleza con independencia del tipo de zona de muestreo resulta contraproducente, ya que como se puede apreciar en la tabla 1 (apartado 4.3) las zonas industriales o con influencia de tráfico pesado sobrepasan claramente este valor.

Tabla 4.2. Criterios de calidad del aire ambiental para CTDs en diferentes países.

Compuesto	País o región	Valor de referencia	Fuente
PCDDs y PCDFs	Connecticut, Estados Unidos	1000 fg I-TEQ/m ³ (Promedio anual)	Departamento de Medio Ambiente del Estado de Connecticut (AIAG, 2009)
PCDDs y PCDFs	Corea del Sur	600 fg I-TEQ/m ³ (24 horas)	(Shin y cols., 2011)
PCDDs, PCDFs y PCBs coplanares	Japón	600 fg I-TEQ/m ³ (Promedio anual)	Ministerio de Medio Ambiente de Japón (MOE, 2009)
PCDDs, PCDFs y dl-PCBs	Ontario, Canadá	100 fg I-TEQ/m ³ (24 horas)	Ministerio de Medio Ambiente de Ontario, Canadá (OME, 2012)

Al comparar nuestros resultados con los obtenidos en estudios más recientes, como los que se muestran en la tabla 4.3, podemos apreciar que en nuestro caso, concentraciones superiores a 300 fg I-TEQ/m³ hasta un máximo de 1196 fg I-TEQ/m³ fueron detectadas con una mayor frecuencia en áreas industriales. Este hecho parece indicar, como destacan algunos autores de estos trabajos, que se ha producido una disminución de las emisiones atmosféricas de estos contaminantes, como resultado de la entrada en vigor de iniciativas legislativas más estrictas, como puede ser la Directiva 2000/76/CE, que han contribuido a la reducción de las emisiones de PCDD/Fs. En el caso de dl-PCBs, no es posible establecer una comparación puesto que esta familia de compuestos no ha sido incluida en el programa de monitoreo al cual pertenecen los datos presentados en este trabajo.

Tabla 4.3. Concentraciones de PCDD/Fs y dl-PCBs encontradas en muestras atmosféricas correspondientes a diferentes países.

País	I-TEQ (fg/m ³)	Referencia
China		
Zonas remotas	0,4 – 10,6 (dl-PCBs)	Wu y cols., 2011
Colombia		
Ciudad de Manizales, urbana	23 - 54	Aristizábal y cols., 2011
Corea del Sur		
Zona Industrial	1-269	Shin y cols., 2011
Zona Residencial	ND-617	
Zona rural	ND-3	
España (Cataluña)		
Zona suburbana	8-11	Mari y cols., 2008
Zona Industrial (MSWI, central eléctrica)	10-24	
Estados Unidos		
Zona rural	10 – 11	Cleverly y cols., 2007
	0,6 – 0,7* (PCBs cop)	
Zona remota	0,7 -1,4 0,2 – 0,3 *(PCBs cop)	
Zona urbana	35	Venier y cols., 2009
Zona rural/remota	2 -13	
Francia		
Costa mediterránea	3- 103 1-6,5 (dl-PCBs)	Castro-Jiménez y cols., 2011
Italia		
Agricultura, próximo a MSWI con BAT, pocas industrias	22 - 125	Caserini y cols., 2004
Distrito industrial, alrededores de MSWI sin BAT	144 - 337	
Valle Adige, próximo a MSWI con BAT	10 - 67	
Área semirural, Provincia de Varesse	1-215	Castro-Jiménez y cols., 2012
Taiwán		
Costa noroeste	25 – 32	Chi y cols., 2008
	2,2 – 2,5* (dl-PCBs)	
Ciudad de Taipéi	28 – 53 3,8 – 4,4* (dl-PCBs)	

MSWI: Municipal Solid Waste Incinerator

BAT: Best Available Technology

PCBs cop: PCBs coplanares

ND: No detectado

* Las concentraciones de PCBs están expresadas en WHO-TEQ (fg/m³)

En este sentido diversos estudios publicados han demostrado que las concentraciones de estos compuestos están estrechamente vinculadas a las fuentes de emisión o a zonas altamente contaminadas. Li y cols. (2007) publicó los valores de PCDD/Fs más altos que se hayan detectado hasta la fecha en muestras de aire, en un estudio dirigido a evaluar el impacto ambiental de una fábrica de desmantelamiento de aparatos electrónicos (0,909-48,9 pg of WHO-TEQ/m³). Otro estudio realizado en China, en las inmediaciones de una antigua factoría de pentaclorofenol (PCP) corroboró, a partir del perfil de concentración de los congéneres 2,3,7,8-clorosustituidos que los altos niveles de PCDD/Fs encontrados en muestras atmosféricas procedían de la re-evaporización de estos contaminantes de los suelos que albergaron la planta (Li y cols., 2012).

El conocimiento y/o la identificación de las posibles fuentes emisoras de COPs son de vital importancia para poder reducir las emisiones de estos contaminantes al medioambiente. Con este propósito, se han desarrollado los captadores direccionales, como el que se utilizó en el tercer trabajo que se presenta en este capítulo (apartado 4.3), que tenía como objetivo determinar la posible influencia de una acería colindante a una población del área metropolitana de Barcelona.

En la figura 4.3 se puede observar la localización del punto de muestreo respecto del posible foco emisor que se pretendía evaluar. El captador direccional fue ubicado en el techo de una escuela perteneciente al municipio de Sant Andreu de la Barca, la cual fue seleccionada debido a la presencia de personas especialmente sensibles como son los niños. Desde el punto de vista analítico, las muestras tomadas con este captador fueron analizadas siguiendo el mismo procedimiento de análisis que las muestras tomadas con los captadores convencionales. El hecho de realizar muestreos de alrededor de un mes, podía comportar volúmenes de muestreo superiores a los habituales y como consecuencia, una mayor cantidad de matriz e interferencias que debían ser eliminadas durante el clean-up de la muestra. Sin embargo, los volúmenes captados en el sector 2 estuvieron entre 662 y 1097 m³ y en el sector 1, la mitad de estos valores aproximadamente (tabla 1, apartado 4.4). Esto se debe a que los ángulos de captación que se definieron en el captador no se correspondían con la dirección de

los vientos predominantes de la zona, algo que se hizo más evidente en el caso del sector 1.

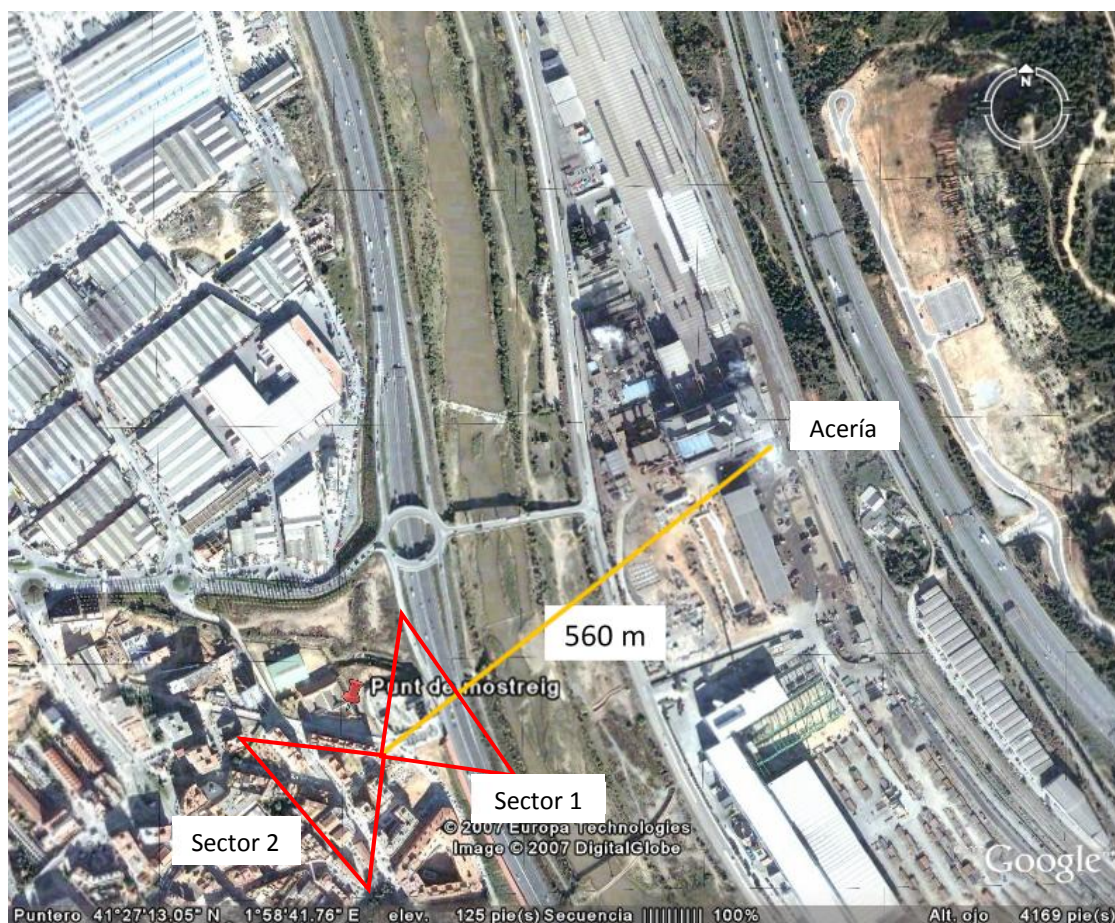


Figura 4.3. Localización del punto de muestreo en el municipio de Sant Andreu de la Barca, Barcelona.

Los resultados obtenidos (tablas 1 y 2, apartado 4.4) demuestran una marcada influencia de las emisiones de PCDD/Fs y dl-PCBs provenientes del polígono industrial, donde está ubicada la fábrica de acero, y posiblemente de la autopista que discurre entre la planta y el punto de muestreo. Como se puede apreciar en ambas tablas, tanto las concentraciones de PCDD/Fs como las de dl-PCBs son entre 1,38 y 2,74 veces mayores en el sector 1 (posible fuente) que en el sector 2, que estaba orientado hacia la zona urbana del municipio. No obstante, la figura 4 (apartado 4.4), en la que se realiza un análisis estadístico de componentes principales (PCA) tomando los perfiles de las concentraciones de los 17 congéneres de interés, pone de manifiesto que la contribución del tránsito de vehículos sobre la muestra tomada en el sector 1 no es

significativa, ya que está bastante alejado de las muestras relacionadas con esta actividad, a diferencia de lo que ocurre con las muestras correspondientes al Sector 2. La información de este tipo de muestreos, en los que se obtienen perfiles diferentes en un mismo punto de muestreo, solo es posible mediante captadores direccionales, ya que de otra forma el perfil de la posible fuente de emisión evaluada quedaría enmascarado por el de los compuestos provenientes de los vientos predominantes, que en este caso se corresponden en mayor medida con los que proceden del sector 2. En la figura 4.4 se puede apreciar como el perfil de la muestra tomada con una CAV convencional parece una mezcla entre los 2 perfiles de las muestras recolectadas con el captador direccional WS, aunque sin reflejar la importancia de algunos *penta-* y *hexa-* furanos. No obstante, el perfil de la muestra de 24h, que es muy similar al encontrado por Li y cols. en 2010, en un estudio de realizado en la proximidades de una gran complejo metalúrgico en China, si recoge el aumento del 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF y del OCDF, los cuales según nuestra experiencia, se encuentran presentes en mayor medida en muestra tomadas en entornos urbanos (Tabla 1, apartado 4.3, estación de muestreo 24; 1196 fg/m³) y/o industriales que presentan niveles similares a superiores a los que se muestran en la tabla 4.1.

Llegados a este punto, merece la pena destacar la fiabilidad de los datos aportados en este estudio debido a que la recuperación obtenida de los compuestos marcados isotópicamente utilizados para fortificar los medios de muestreo antes de la captación, fueron elevadas pese a los largos períodos de muestreo (tabla 4.4). No obstante, somos de la opinión que el esquema de fortificación de los adsorbentes de muestreo debería evolucionar en el caso específico de las dioxinas y furanos, en el sentido de utilizar los 3 compuestos (¹³C-1,2,3,7,8-PeCDF, ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDF, ¹³C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF) que se utilizan en la norma EN1948 (2006) para controlar esta etapa, en lugar de un solo compuesto (³⁷Cl-2,3,7,8-TCDD) como recomienda el método EPA 1613. Por otra parte, el hecho de que los resultados hayan sido obtenidos de muestras de aproximadamente 30 días, brinda un plus de representatividad del cual carecen las muestras que se obtienen de captaciones puntuales de 24h.

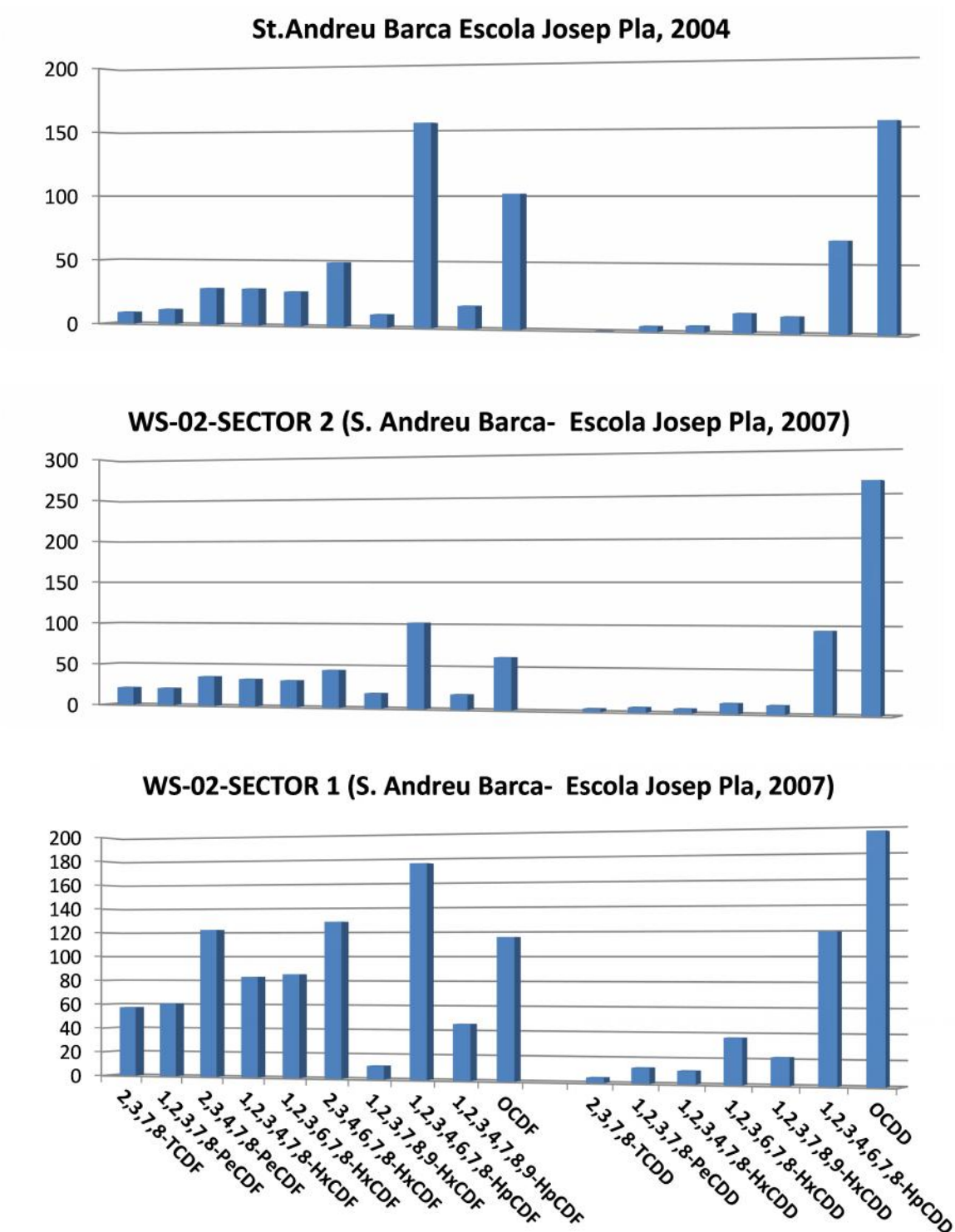


Figura 4.4. Perfiles de PCDD/Fs en muestras de aire ambiente tomadas con un CAV convencional y con el captador WindSelect (WS) en la Escuela Josep Pla del municipio Sant Andreu Barca.

Tabla 4.4. Recuperaciones de muestreo de las diferentes muestras tomadas con el captador de aire bidireccional.

Compuesto	Abril 2007		Mayo 2007		Junio 2007	
	Sector 1	Sector 2	Sector 1	Sector 2	Sector 1	Sector 2
Recuperaciones de muestreo (%)						
³⁷ Cl-2,3,7,8-TCDD	94	95	92	91	93	93
¹³ C PCB-60	96	98	97	95	97	91
¹³ C-PCB-127	100	101	107	102	105	103
¹³ C-PCB-159	102	99	103	100	101	92
Duración del muestreo (días)	32		29		29	

Asimismo, la utilización de captadores direccionales ha cobrado protagonismo en los últimos años debido a que proporcionan un valor añadido a los programas de monitoreo, ya que permite la identificación de las posibles fuentes contaminantes durante un único muestreo, así como la estimación del impacto de la contaminación sobre las áreas colindantes. La aplicación de captadores direccionales pasivos o activos han sido utilizados exitosamente para muestrear NO₂, material particulado y compuestos orgánicos volátiles (Kirchner y cols., 2006; Tao y cols., 2008; Offenthaler y cols., 2009; Lin y cols., 2011; Cazier y cols., 2011).

Para finalizar este capítulo, quisiéramos añadir que los programas de vigilancia ambiental deberían ser complementados, siempre que sea posible, con estudios que permitan la localización de las posibles fuentes emisoras de contaminantes orgánicos. De esta manera, se obtendría una información muy valiosa que permitiría a las autoridades medioambientales tomar las decisiones adecuadas para disminuir las emisiones de estos compuestos y reducir su impacto sobre el medioambiente.

Conclusiones

Conclusiones

En el transcurso de esta Tesis doctoral se han abordado una serie de objetivos que han permitido extraer conclusiones en diferentes campos que van desde la metodología analítica de PCDD/Fs y dl-PCBs, a aspectos relacionados con la determinación de la presencia de estos contaminantes en muestras de aire ambiente, fangos depuradoras y suelos, así como sobre el impacto de una planta metalúrgica sobre una población colindante mediante un captador de aire bidireccional. Las principales conclusiones obtenidas se presentan a continuación:

Metodología analítica

- Se ha conseguido optimizar, validar y calcular la incertidumbre global de la metodología analítica para la determinación de PCDD/Fs y dl-PCBs mediante el uso de materiales de referencia. Este proceso nos ha permitido acreditar nuestra metodología de acuerdo a los criterios de la Norma ISO 17025 y como consecuencia, obtener el certificado de laboratorio de análisis acreditado para estos compuestos por parte de la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC). Los valores de incertidumbre obtenidos para las dos familias de compuestos se corresponden con los obtenidos en otros estudios.
- Los resultados de la participación en ejercicios interlaboratorios demuestran que la metodología analítica propuesta en esta memoria, proporciona resultados satisfactorios para todas las matrices analizadas, ya que en todos los casos se obtuvieron valores de $|z\text{-Scores}| \leq \pm 2$.

Niveles de PCDD/Fs en suelos y fangos de depuradoras

- A excepción de algunos valores puntuales detectados en instalaciones situadas en entornos urbanos e industriales, las concentraciones de PCDD/Fs en las muestras de fangos de depuradoras, fangos deshidratados térmicamente o compost derivados de fangos, no parecen representar riesgo para la salud humana y pueden ser utilizados como abonos en la agricultura. Esto se debe a que la gran mayoría de las muestras analizadas presentan concentraciones

inferiores a los 100 ng I-TEQ/kg, límite establecido como valor de referencia en Europa según el Working Document on Sludge.

- El estudio llevado a cabo en el Campo de Gibraltar, relacionado con la presencia de PCDD/Fs en suelos, permitió descartar estos compuestos como posibles causantes del aumento de la incidencia de enfermedades cancerígenas observado en la población de la zona. Las concentraciones de dioxinas y furanos encontrados en las muestras analizadas son similares a los niveles de fondo detectados en otros estudios.

Vigilancia ambiental en muestras de aire ambiente en Cataluña

- Las concentraciones de PCDD/Fs encontradas en las muestras de aire ambiente tomadas en Cataluña muestran una disminución del 70% desde 1997 hasta 2004. Asimismo, los niveles detectados cumplen con las normativas establecidas en los países industrializados.
- Se han evaluado 2 captadores de muestra de aire ambiente provistos de cabezales (PM₁₀ y TSP) y se ha demostrado que las concentraciones de PCDD/Fs obtenidas mediante ambos sistemas, no presentan diferencias significativas.
- El captador direccional WindSelect demostró ser una herramienta eficaz para la evaluación e identificación de posibles fuentes emisoras de contaminantes orgánicos persistentes. En el estudio presentado en esta memoria permitió determinar la influencia de una planta metalúrgica sobre un municipio adyacente encontrándose, concentraciones 3 veces superiores en el sector proveniente de la planta comparada con el sector proveniente de la población afectada.

Referencias bibliográficas

A

- Abad E., Caixach J., Rivera J., 1997. Application of DB-5ms gas chromatography column for the complete assignment of 2,3,7,8-substituted polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans in samples from municipal waste incinerator emissions. *Journal of Chromatography A* 786, 125-134.
- Abad E., Saulo J., Caixach J., Rivera J., 2000. Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *Journal of Chromatography A* 893, 383-391.
- Abad E., Martínez K., Planas C., Palacios O., Caixach J., Rivera J., 2005. Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere* 61, 1358-1369.
- Abad E., Ramos Martín J.L., 2005. DIAGNOSTICO DE LA CALIDAD AMBIENTAL RIA DE HUELVA. Andalucía. Consejería de Medio Ambiente (January 1, 2005) ISBN-10: 849632950X.
- Abad E., Martínez K., Caixach J., Rivera J., 2006. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and 'dioxin-like' PCBs in flue gas emissions from municipal waste management plants. *Chemosphere* 63, 570-580.
- Abad E., Martínez K., Gustems Ll., Gómez R., Guinart X., Hernández I., Rivera J., 2007. Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Chemosphere* 67, 1709-1714.
- Ábalos M., Parera J., Abad E., Rivera J., 2008. PCDD/Fs and DL-PCBs in feeding fats obtained as co-products or by-products derived from the food chain. *Chemosphere* 71, 1115-1126.
- Ábalos M., Parera J., Rivera J., Abad E., 2010. PCDD/F and DL-PCB levels in meat from broilers and rabbits fed with fish-oil enriched feeds. *Chemosphere* 78, 175-184.
- ACA (Agència Catalana de l'Aigua), 2009. Programa d'actuacions per a la gestió dels fangs residuals generats en els processos de depuració d'aigües residuals urbanes de Catalunya.
- AEMA, 2010. El medio ambiente en Europa: Estado y perspectivas 2010 – Síntesis. Agencia Europea de Medio Ambiente, Copenhague. ISBN 978-92-9213-115-9.

Ahlborg U.G., Becking G.C., Birnbaum L.S., Brouwer A., Derks H.J.G.M., Feeley M., Golog G., Hanberg S., Larsen J.C., Liem A.K.D., Safe S.H., Schlatter C., Waern F., Younes M., Yrjänheikki E., 1994. Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs: Report on a WHO-ECEH and IPCS consultation, Dec. 1993. *Chemosphere* 28, 1049–1067.

http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/home/Programa_de_fangs%20101004.pdf

AIAG (Ambient Impact Analysis Guideline), 2009. A Guideline for Performing Stationary Source Air Quality Modeling in Connecticut. Department Of Environmental Protection, State Of Connecticut.

Alcock R.E., Behnisch P.A., Jones K.C, Hagenmaier H., 1998. Dioxin-like PCBs in the environment - human exposure and the significance of sources. *Chemosphere* 37, 1457-1472.

Ambrus A., Soboleva E., 2004. Contribution of sampling to the variability of residue data. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 87, 1368-1379.

Aries E., Anderson D.R., Fisher R., Fray T.A.T., Hemfrey D., 2006. PCDD/F and “dioxin-like” PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK. *Chemosphere* 65, 1470–1480.

Aristizábal B.H., Gonzalez C.M., Morales L., Abalos M., Abad E., 2011. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran in urban air of an Andean city. *Chemosphere* 85, 170-178.

Avkhimenko M., 2000. Medical and ecological consequences of environmental contamination with PCBs, in: *Polychlorinated Biphenyls-Supertoxicants of XXI Century*, VINITI Pres, Moscow: 14-30.

B

Ballschmitter K., Zell M., 1980. Análisis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302, 20-31.

Barnes D., Alford-Stevens A., Birnbaum L., Kutz F.W., Wood W., Patton D., 1991. Toxicity equivalency factors for PCBs? *Quality Assurance* 1, 70-81.

Barwick V.J., 1999. Sources of uncertainty in gas chromatography and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 849, 13-33.

- Bassler A., 1994. Regulatory measures in the Federal Republic of Germany to reduce the exposure of man and the environment to dioxins. *Organohalogen Compounds* 20, 567–570.
- Becher G., Småstuen Haug L., Thomsen C., 2004. World-wide comparison on the quality of analytical determinations of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs in food. *Talanta* 63, 1115–1122.
- Benach J., Yasui Y., Borrell C., Rosa E., Pasarín M.I., Benach N., Español E., Martínez J.M., Daponte A. Atlas de mortalidad en áreas pequeñas en España (1987-1995), Barcelona: Universitat Pompeu Fabra, 2001.
- Benach J., Yasui Y., Borrell C., Rosa E., Pasarín M.I., Benach N., Español E., Martínez J.M., Daponte A., 2003. Examining geographic patterns of mortality. The Atlas of mortality in small areas in Spain (1987-1995) *European Journal of Public Health* 13, 115-123.
- Bernard A., Hermans C., Broeckaert F., de Poorter G., de Cock A., Houins G., 1999. Food contamination by PCBs and dioxins. *Nature* 401, 231-232.
- Bernard A., Broeckaert F., De Poorter G., De Cock A., Hermans C., Saegerman C., Houins G., 2002. The Belgian PCB/Dioxin Incident: Analysis of the Food Chain Contamination and Health Risk Evaluation. *Environmental Research* 88, 1-18.
- Bertazzi P.A., Riboldi L., Pesatori A., Radice L., Zocchetti C., 1987. Cancer mortality of capacitor manufacturing workers. *American Journal of Industrial Medicine* 11, 165–176.
- Birnbaum L.S., 1994. The mechanism of dioxin toxicity: The relationship to risk assessment. *Environ Health Perspect* 102, 157-167.
- Birnbaum L.S., Tuomisto J., 2000. Non-carcinogenic effects of TCDD in animals. *Food Additives and Contaminants* 17, 275-288.
- Bogdal C., Scheringer M., Abad E., Abalos M., van Bavel B., Hagberg J., Fiedler H., 2013. Worldwide distribution of persistent organic pollutants in air, including results of air monitoring by passive air sampling in five continents . *Trends in Analytical Chemistry* 46, 150-161.

- Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *Sci Total Environ.* 290, 181-198.
- Breivik K, Sweetman A, Pacyna J.M, Jones K.C., 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — A mass balance approach: 3. An update. *Sci Total Environ.* 377, 296-307.
- Bright D.A., Healey N., 2003. Contaminant risks from biosolids land application: contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia. *Environmental Pollution* 126, 39-49.
- Brouwer A., Van den Berg K.J., 1984. Early and differential decrease in natural retinoid levels in C57BL/Rij and DBA/2 mice by 3,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl. *Toxicology and Applied Pharmacology* 2, 204-209.
- Brouwer A., 1991. Role of biotransformation in PCB-induced alterations in vitamin A and thyroid hormone metabolism in laboratory and wildlife species. *Biochemical Society Transactions* 19, 731-737.
- Brown D.P., 1987. Mortality of workers exposed to polychlorinated biphenyls—an update. *Archives of Environmental Health* 42, 333–339.
- Brown, J.F., Frame, G.M., Olson, D.R., Webb, J. L., 1995. The sources of the coplanar PCBs. *Organohalogen Compounds* 26, 427- 430.
- Brunner M.J., Sullivan T.M., Singer A.W., Ryan M.J., Toft J.D., Menton R.S., Graves S.W., Peters A.C., 1996. An assessment of the chronic toxicity and oncogenicity of Aroclor-1016, Aroclor-1242, Aroclor-1254, and Aroclor-1260 administered in diet to rats. Columbus, OH: Battelle Study No. SC920192., Chronic toxicity and oncogenicity report.
- Buser H.R., Bosshardt J., 1976. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial pentachlorophenols by combined gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 59, 562-569.

C

- CAC/GL 59, 2006. Directrices sobre la Estimación de la Incertidumbre de los Resultados. http://www.codexalimentarius.org/download/standards/10692/cxg_059s.pdf.
- Caserini S., Cernuschi S., Giugliano M., Grosso M., Lonati G., Mattaini P., 2004. Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants. *Chemosphere* 54, 1279-87.
- Castro-Jiménez J., Eisenreich S.J., Ghiani M., Mariani G., Skejo H., Umlauf G., Wollgast J., Zaldívar J.M., Berrojalbiz N., Reuter H.I., Dachs J., 2010. Atmospheric occurrence and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in the open Mediterranean Sea. *Environmental Science and Technology* 44, 5456-5463.
- Castro-Jiménez J., Mariani G., Vives I., Skejo H., Umlauf G., Zaldívar J.M., Dueri S., Messiaen G., Laugier T., 2011. Atmospheric concentrations, occurrence and deposition of persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean coastal site (Etang de Thau, France). *Environmental Pollution* 159, 1948-1956.
- Castro-Jiménez J., Eisenreich S.J., Mariani G., Skejo H., Umlauf G., 2012. Monitoring atmospheric levels and deposition of dioxin-like pollutants in sub-alpine Northern Italy. *Atmospheric Environment* 56, 194-202.
- Cazier F., Dewaele D., Delbende A., Nouali H., Garçon G., Verdin A., Courcot D., Bouhsina S., Shirali P., 2010. Sampling analysis and characterization of particles in the atmosphere of rural, urban and industrial areas. *Procedia Environmental Sciences* 4, 218–227.
- CCME, 2002. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Dioxins and Furans. Winnipeg, Canada.
- Chi KH, Hsu SC, Wang SH, Chang MB., 2008. Increases in ambient PCDD/F and PCB concentrations in Northern Taiwan during an Asian dust storm episode. *Science of the Total Environment* 401, 100-108.
- Clarke B., Porter N., Symons R., Blackbeard J., Ades P., Marriott P., 2008. Dioxin-like compounds in Australian sewage sludge--review and national survey. *Chemosphere* 72, 1215-1228.

- Cleverly D., Ferrario J., Byrne C., Riggs K., Joseph D., Hartford P., 2007. A general indication of the Contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States. *Environmental Science and Technology* 41, 1537-1544.
- Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos, 2002. Informe Dioxinas (www.cof.es/consejo/dioxina.htm).
- Cousins I.T., Jones K.C., 1998. Air-soil exchange of SVOCs in the UK. *Environmental Pollution* 102, 105-118.
- Cousins I.T., Beck A.J., Jones K.C., 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *Science of the Total Environment* 228, 5-24.
- Covaci A., Ryan J.J., Schepens P., 2002. Patterns of PCBs and PCDD/PCDFs in chicken and pork fat following a Belgian food contamination incident. *Chemosphere* 47, 207-217.
- CRM 490. The Certification of the Contents (Mass Fractions) of Five Polychlorodibenzo-p-Dioxins (D48, D54, D66, D67, D70) and Ten Polychlorodibenzofurans (F83, F94, F114, F114, F121, F124, F130) in Fly Ash. Reference Materials. European Commission, BCR Information Series. Reference Materials. Report EUR 16888 EN, 1996.
- CRM 615. The Certification of the Contents (mass fractions) of Seven Polychlorodibenzo-p-Dioxins (D48, D54, D66, D67, D70, D73, D75) and Ten Polychlorodibenzofurans (F83, F94, F114, F114, F121, F124, F130, F131, F134, F135) in Low Level Fly Ash. European Commission, BCR Information Series. Reference Materials. Report EUR 20283 EN, 2002.
- CSIC, 2006. Diagnóstico de la situación ambiental del entorno del Campo de Gibraltar. Informe final. <http://www.eez.csic.es/files/InfoFinalAmpGibraltar.pdf>.
- Cuadros-Rodríguez L., Hernández Torres M.E., Almansa López E., Egea González F.J., Arrebola Liébanas F.J., Martínez Vidal J.L., 2002. Assessment of uncertainty in pesticide multiresidue analytical methods: Main sources and estimation. *Analytica Chimica Acta* 454, 297-314.

D

- Davies S., Clement R.E, Stevens D., Chiu C., Bumbaco M., 1990. Interlaboratory comparison study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans analyzed under the National Incinerator Testing and Evaluation Program. *Chemosphere* 20, 1325-1332.
- De la Torre A, Alonso E, Concejero M.A., Sanz P, Martínez M.A., 2011. Sources and behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Spanish sewage sludge. *Waste Management* 31, 1277-1284.
- De Souza Pereira M., Kuch B., 2005. Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere* 60, 844-53.
- De Rosa C.T., Brown D., Dhara R., Garrett W., Hansen H., Holler J., Jones D., Jordan-Izaguirre D., O'Conner R., Pohl H., Xintaras C., 1999. Dioxin and dioxin like compounds in soil, Part I: ATSDR policy guideline. *Toxicology and Industrial Health* 15, 552-557.
- Dewailly É., Weber J.P., Gingras S., Laliberté C., 1991. Coplanar PCBs in human milk in the Province of Québec, Canada: Are they more toxic than dioxin for breast fed infants? *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 47, 491-498.
- Directiva 86/278/CEE del Consejo de 12 de junio de 1986 relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura. *Diario Oficial* n° L 181 de 4.7.1986.
- Directiva 1999/30/EC DEL CONSEJO de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. *DO* L163 de 29. 6. 1999, p. 41.
- Directiva 2000/60/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial* n° L 327 de 22/12/2000.
- Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 4 de diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos. (*DO* L 332 de 28.12.2000, p. 91)

Directiva 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. DO L152 de 11.6.2008, p. 1.

Directiva 2010/75/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) (versión refundida). Diario Oficial de la Unión Europea L334 de 17.12.2010, p. 17.

DOCE, 2004. Protocolo del Convenio de 1979 sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia provocada por contaminantes orgánicos persistentes. Diario Oficial de la Unión Europea, L81/37, 19.03.2004.

E

Eadon G., Kaminsky L.S., Silkworth J., Kenneth A., Hilker D., O'Keefe P., Smith R., Gierthy J., Hawley ., Kim N., DeCaprio A., 1986. Calculation of 2,3,7,8-TCDD equivalent concentrations of complex environmental contaminant mixtures. Environmental Health Perspectives 70, 221–227.

EC (European Commission), 1999. MISSION REPORT on a routine mission carried out in Brazil from 05 to 09 July 1999 concerning the organisation of official inspections in the field of animal nutrition: Dioxin Contamination of Citrus Pulp Pellets. DG(SANCO)/1198/1999 – MR Final (08/10/99).

EC (European Commission), 2000. A Report on “Assessment of dietary intake of dioxins and related PCBs by the population of EU Member States”. http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/dioxins_en.htm.

EC (European Commission), 2006. Identification, assessment and prioritisation of EU measures to reduce releases of unintentionally produced/released Persistent Organic Pollutants. REFERENCE:O7.010401/2005/419391/MAR/D4. FINAL REPORT.

EEA, 2007. The pan-European environment: glimpses into an uncertain future. EEA Report No 4/2007. European Environment Agency, Copenhagen.

- Eljarrat E., Caixach J., Rivera J., 1997. Effects of sewage sludge contaminated with polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls on agricultural soils. *Environmental Science and Technology* 31, 2765–2771.
- Eljarrat E., Sauló J., Monjonell A., Caixach J., Rivera J., 2001. Evaluation of an automated clean-up system for the isotope-dilution high resolution mass spectrometric analysis of PCB, PCDD, and PCDF in food. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 371, 983.
- Eljarrat E., Caixach J., Rivera J., 2003. A comparison of TEQ contributions from PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in sewage sludges from Catalonia, Spain. *Chemosphere* 51, 595–601.
- Ellison S.L.R., Williams A., 1998. Measurement uncertainty and its implications for collaborative study method validation and method performance parameters. *Accreditation and Quality Assurance* 3, 6-10.
- EN-1948-1,2,3., 1996. European Standard, Stationary source emissions- Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- EN-1948-1,2,3., 2006. European Standard, Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- EN-1948-4, 2010. Stationary source emissions—Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- ENAC, 2008. Guía sobre la participación en programa de intercomparaciones. G-ENAC-14. Rev. 1.
- Environment Agency, 2009. Soil Guideline Values for Dioxins, Furans and Dioxin-Like PCBs in Soil. Environment Agency, Bristol, UK.
- EPA Method 1613, 1994. Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotopic Dilution HRGC/HRMS; EPA: Washington, DC, 1994; <http://www.epa.gov/region03/1613.pdf>

- EPA Method 23, 1995. Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Municipal Waste Combustors; <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-23.pdf>
- EPA Method 1668 revision B, 2008. Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS.
- Eppe G., 2007. Analysis of dioxins and related compounds in biological samples using mass spectrometry: from method development to analytical quality assurance. Thesis, ISSN 0075-9333.
- Eppe G., De Pauw E., 2009. Advances in quality control for dioxins monitoring and evaluation of measurement uncertainty from quality control data. Journal of Chromatography B 877, 2380–2387. <http://bictel.ulg.ac.be/ETD-db/collection/available/ULgetd-04022008-071117/>
- EU (European Union), 2000. Working Document on Sludge, Brussels, 27 April 2000. ENV.E.3/LM. http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/sludge_en.pdf
- EU (European Union), 2005. Taking sustainable use of resources forward - A Thematic Strategy on the prevention and recycling of waste. Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the European Economic and Social Committee and The Committee of the Regions. Brussels, 21.12.2005. COM(2005) 666 final.
- EU (European Union), 2010. Being wise with waste: The EU's approach to waste management. ISBN 978-92-79-14297-0.
- EURACHEM, 1998. The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.
- EURACHEM/CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second edition, 2001.

F

- Fehring N.V., Walters S.M., Niemann R.A., 1989. Determination of 2,3,7,7-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in fish, using electron capture gas chromatography

- with confirmation by mass spectrometry: Interlaboratory study. *Journal of AOAC International* 72, 394-398.
- Feinberg M., Laurentie M., 2006. A global approach to method validation and measurement uncertainty. *Accreditation & Quality Assurance* 11, 3-9.
- Finizio A., Mackay D., Bidleman T., Harner T., 1997. Octanol–air partition coefficient as a predictor of partitioning of semivolatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 2289-2296.
- Fiedler H., Hutzinger O., Timms, C.W., 1990. Dioxins: sources of environmental load and human exposure. *Toxicological & Environmental Chemistry* 29, 157-234.
- Fiedler H., 1996. Sources of PCDD/F and impact on the environment. *Chemosphere* 32, 55-64.
- Fiedler H., 1998. Thermal formation of PCDD/PCDF: a survey. *Environmental Engineering Science* 15, 49-58.
- Fiedler H., 2003. Dioxins and furans (PCDD/PCDF). In: Fiedler, H. (Ed.), *Persistent Organic Pollutants, the Handbook of Environmental Chemistry. Anthropogenic Compounds, Part O*. Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, pp. 123-201.
- Focant J.F., Pirard C., De Pauw E., 2004. Automated sample preparation-fractionation for the measurement of dioxins and related compounds in biological matrices: a review. *Talanta* 63, 1101-1113.
- Fortunati G.U., 1985. The Seveso accident. *Chemosphere* 14, 729-737.
- Frame G.M., Wagner R.E., Carnahan J.C., Brown Jr J.F., May R.J., Smullen L.A., Bedard D.L., 1996. Comprehensive, quantitative, congener-specific analyses of eight Aroclors and complete PCB congener assignments on DB-1 capillary GC columns. *Chemosphere* 33, 603-623.
- Freels S., Chary L.K., Turyk M., Piorkowski J., Mallin K., Dimos J., Anderson H., McCann K., Burse V., Persky V., 2007. Congener profiles of occupational PCB exposure versus PCB exposure from fish consumption. *Chemosphere* 69, 435-443.
- Friesen, K.J., Sarna, L.P., Webster, G.R., 1985. Aqueous solubility of polychlorinated dibenzo-p-dioxins determined by high pressure liquid chromatography. *Chemosphere* 14, 1267-1274.

Fuentes M.J., Font R., Gómez-Rico M.F., Molto J., 2007. Multivariant statistical analysis of PCDD/Fs in sewage sludges from different areas of the Valencian Community (Spain). *Chemosphere* 67, 1423-1433.

Fürst P., Beck H., Theelen R.M.C., 1992. Assessment of human intake of PCDDs and PCDFs from different environmental sources. *Toxic Substances Journal* 12, 133-150.

Furue M., Uenotsuchi T., Urabe K., Ishikawa T., Kuwabara M., Study Group for Yusho, 2005. Overview of Yusho. *Journal of Dermatological Science Supplement* 1, S3-S10.

G

Gabos S., Ikonomidou M.G., Schopflocher D., Fowler B.R., White J., Prepas E., Prince D., Chen W., 2001. Characteristics of PAHs, PCDD/Fs and PCBs in sediment following forest fires in northern Alberta. *Chemosphere* 43, 709-719.

Gilman H; Dietrich J., 1957. Halogen Derivatives of Dibenzo-p-dioxin. *Journal of the American Chemical Society* 79, 1439-1441.

Gouin T., Harner T., Blanchard P., Mackay D., 2005. Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin. *Environmental Science & Technology* 39, 9115-9122.

Gullett, B.K., Touati, A., 2003. PCDD/F emissions from forest fire simulations, *Atmospheric Environment* 37, 803-13.

H

Hafner W.D., Hites, R.A., 2003. Potential sources of pesticides, PCBs, and PAHs to the atmosphere of the Great Lakes. *Environmental Science and Technology* 37, 3764-3773.

Hashimoto S., Wakimoto T., Tatsukawa R., 1990. PCDDs in the sediments accumulated about 8120 years ago from Japanese coastal areas. *Chemosphere* 21, 825-835.

Haws L.C., Su S.H., Harris M., DeVito M.J., Walker N.J., Farland W.H., Finley B., Birnbaum L.S., 2006. Development of a Refined Database of Mammalian Relative Potency Estimates for Dioxin-like Compounds. *Toxicological Sciences* 89, 4-30.

- He J., Balasubramanian R., 2010. A comparative evaluation of passive and active samplers for measures of gaseous semi-volatile organic compounds in the tropical atmosphere. *Atmospheric Environment* 44, 884-891.
- Heydorn K., 2008. The application of data from proficiency testing to laboratory accreditation according to ISO 17025. *Accreditation and Quality Assurance* 13, 703-709.
- Horii Y., van Bavel B., Kannan K., Petrick G., Nachtigall K., Yamashita N., 2008. Novel evidence for natural formation of dioxins in ball clay. *Chemosphere* 70, 1280–1289.
- Hung H., Halsall, C.J., Blanchard P., Li H.H., Fellin P., Stern G., Rosenberg B., 2001. Are PCBs in the Canadian Arctic atmosphere declining? Evidence from 5 years of monitoring. *Environmental Science & Technology* 35, 1303-1311.
- Hung H., Thomas G.O., Jones K.C., Mackay D., 2001. Grass-air exchange of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science & Technology* 35, 4066–4073.

I

- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1987. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7, Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1-42. Lyon, France.
- ICON, 2001. Pollutants in urban waste water and sewage sludge. Final Report. European Commission. I C Consultants Ltd, London, UK, February 2001. ISBN 92-894-1735-8.
- Ishikawa Y., Noma Y., Yamamoto T., Mori Y., Sakai S.I., 2007. PCB decomposition and formation in thermal treatment plant equipment. *Chemosphere* 67, 1383-1393.
- ISO/IEC Guide 98, 1993. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM).
- ISO/IEC Guide 98-3, 2008. Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 100: 2008.
- http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf

J

- Janssen, B., 2002. The Achmea RESPECT project: RE-use of Second-hand car comPonEnts in Company car fleeTs. LIFE99 ENV/NL/00233.
- JIS K0311, 1999. Method for determination of tetra- through octa-chlorodibenzo-pdioxins, tetra- through octa-chlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls in stationary source emissions. Japanese Standards Association, Tokyo, Japan.
- JIS K0312, 1999. Method for determination of tetra- through octa-chlorodibenzo-pdioxins, tetra- through octa-chlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls in industrial water and waste water. Japanese Standards Association, Tokyo, Japan.
- Jones K.C., de Voogt P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution* 100, 209-221.

K

- Kampa M., Castanas E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 151, 362-367.
- Kirchner M., Henkelmann B., Jakobi G., Kotalik J., Fischer N., Oxynos K., Schramm K.W., 2006. Concentration measurements of PCDD/F in air and spruce needles in the Bavarian Forest and Bohemian Forest (Sumava): first results. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 68-74.
- Kiviranta H., Hallikainen A., Ovaskaiens M.L., Kumpulainen J., Vartiainen T., 2001. Dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in Finland. *Food Add Contam* 18: 945-953.
- Klanova J., Eupr P., Kohoutek J., Harner T., 2008. Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environmental Science & Technology* 42, 550-555.
- Konishi Y., Kitagawa M., Akutsu K., Tanaka Y., 2006. Surveillance of polychlorinated biphenyl congeneric patterns in human breast milk from 1973 to 2000 in Osaka, Japan. *Environmental Health and Preventive Medicine* 11, 38-44.

L

- Laboratorio de Dioxinas, 2006. Informe de validación del procedimiento analítico para la determinación de dioxinas y furanos en muestras de emisiones, inmisiones, cenizas y escorias.
- Langenkamp, H., Part, P., Erhardt, W., Prüeß, A., 2001. Organic Contaminants in Sewage Sludge for Agricultural Use. European Comission, Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability Soil and Waste Unit.
- Li C., Zheng M., Zhang B., Gao L., Liu L., Zhou X., Ma X., Xiao K., 2012. Long-term persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air, soil and sediment around an abandoned pentachlorophenol factory in China. *Environmental Pollution* 162, 138-143.
- Li H., Yu L., Sheng G., Fu J., Peng P., 2007. Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China. *Environmental Science and Technology* 41, 5641-5646.
- Li Y., Wang P., Ding L., Li X., Wang T., Zhang Q., Yang H., Jiang G., Wei F., 2010. Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls around a steel plant area, northeast China. *Chemosphere* 79, 253-258.
- Li Y.F., Zhulidov A.V., Robarts R.D., Korotova L.G., Zhulidov D.A., Gurtovaya T.Yu., Ge L.P., 2006. Dichlorodiphenyltrichloroethane usage in the former Soviet Union. *Science of The Total Environment* 357, 138-145.
- Liem A.K.D., van Laar A., Kleinveld A.H., Verhoeve P., Wegman R.C.C., Gielen J. W.J., Hoogerbrugge R , de Jong A.P.J.M., 1989. Interlaboratory study of PCDDs and PCDFs in fly dust from a municipal incinerator. *Chemosphere* 19, 75-82.
- Liem A.K.D., Hoogerbrugge R., Kootstra P.R., Van der Velde E.G., De Jong A.P.J.M. 1991. Occurrence of dioxins in cow's milk in the vicinity of municipal waste incinerators and a metal reclamation plant in the Netherlands. *Chemosphere* 23, 1675-1684
- Lin C., Becker S., Timmis R., Jones K.J., 2011. A new flow-through directional passive air sampler: sampler design, performance and laboratory testing for monitoring ambient nitrogen dioxide. *Atmospheric Pollution Research* 2, 1-8.

- Llerena, J.J., Abad E., Caixach J., Rivera J., 2003. An episode of dioxin contamination in feedingstuff: the choline chloride case. *Chemosphere* 53, 679 -683.
- Llobet J.M., Bocio A., Domingo J.L., Teixido A., Casas C., Müller L., 2003. Levels of Polychlorinated Biphenyls in Foods from Catalonia Spain: Estimated Dietary Intake. *Journal of Food Protection* 66, 479–484
- Lohmann R., Jones K.C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. *The Science of the Total Environment* 219, 53 - 81.
- Lu M., Wu X.J., Zeng D.C., Liao Y., 2012. Distribution of PCDD/Fs and organometallic compounds in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. *Environmental Pollution* 171, 78-84.

M

- Mackay, D., Shiu, W.Y. and Ma K.C. In: *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*, E. 2 Lewis Publishers, Michigan 429-560 (1992).
- Malisch R., 2000. Increase of PCDD/F-contamination of milk and butter in Germany by use of contaminated citrus pulps as component in feed. *Chemosphere* 40, 1041-1053.
- Mari M., Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L., 2008. Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in the ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain. *Chemosphere* 73, 990-1008.
- Martínez K., Abad E., Gustems Ll., Manich A., Gómez R., Guinart X., Hernández I., Rivera J., 2006. PCDD/Fs in ambient air: TSP and PM10 sampler comparison. *Atmospheric Environment* 40, 567–573, 2006.
- Martínez K., Abad E., Rivera J., 2006. Surveillance programme on dioxin levels in soils in the Campo de Gibraltar (Southwest Spain) *Chemosphere* 65, 382–389.
- Martínez K., Abad E., Palacios O., Caixach J., Rivera J., 2007. Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sludges according to the European environmental policy. *Environment International* 33, 1040-1047.

- Martínez K., Rivera-Austrui J., Adrados M.A., Abalos M., Llerena J.J., van Bavel B., Rivera J., Abad E., 2009. Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes. *Journal of Chromatography A* 1216, 5888-5894.
- Martínez K., Rivera-Austrui J., Jover E., Ábalos M., Rivera J., Abad E., 2010. Assessment of the emission of PCDD/Fs and PCBs from an industrial area over a nearby town using a selective wind direction sampling device. *Environmental Pollution* 158, 764-769, 2010.
- Masuda Y., 1996. Approach to risk assessment of chlorinated dioxins from Yusho PCB poisoning. *Chemosphere* 32 , 583-594.
- McConnell E.E., Moore J. A., Haseman J. K., Harris M. W., 1978. The comparative toxicity of chlorinated dibenzo-p-dioxins in mice and guinea pigs. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 44, 335-356.
- McLachlan M.S., Horstmann M., Hinkel M., 1996. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sewage sludge: Sources and fate following sludge application to land. *Science of the Total Environment* 185, 109-123.
- McLachlan M.S., Riechter W., 1998. Uptake and transfer of PCDD/Fs by cattle fed naturally contaminated feedstuffs and feed contaminated as a result of sewage sludge application. I. Lactating cows. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46, 1166-1172
- Merz V., Weith W., 1872. On the characteristics of pentachlorophenol. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 5, 458-463.
- Miyata H., Takayama K., Ogaki J., Mimura M., Kashimoto T., Yamada T., 1989. Levels of PCDDs, coplanar PCBs and PCDFs in patients with Yusho disease and in the Yusho oil. *Chemosphere* 18, 407-416.
- Mocarelli P., 2001. Seveso: a teaching story. *Chemosphere* 43, 391-402.
- MOE (Ministry of the Environment, Japan), 2009. Information Brochure: Dioxins. <http://www.env.go.jp/en/chemi/dioxins/brochure2009.pdf>.

Molina L., Diaz-Ferrero J., Coll M., Marti R., Broto-Puig F., Comellas L., Rodriguez-Larena M.C., 2000. Study of evolution of PCDD/Fs in sewage sludge-amended soils for land restoration purposes. *Chemosphere* 40, 1173-1178.

Müller J., Muller R., Goudkamp K., Shaw M., Mortimer M., Haynes D., Burniston D., Symons R., Moore M., 2004. Dioxins in Soil in Australia. Technical Report No. 5 Part B. Department of the Environment and Heritage, Australia, pp. 15-41.

N

NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society), 1988a. Inventory of regulations/statutes concerning dioxins and related compounds. Report No. 169.

NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society), 1988b. International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report No. 176.

NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society), 1988c. Scientific basis for the development of international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report No. 178.

Norback D.H., Weltman R.H., 1985. Polychlorinated biphenyl induction of hepatocellular carcinoma in the Sprague-Dawley rat. *Environmental Health Perspectives* 60, 97-105.

O

Ockenden W.A., Prest H.F., Thomas G.O., Sweetman A., Jones K.C., 1998. Passive air sampling of PCBs: Field calculation of atmospheric sampling rates by triolein-containing semipermeable membrane devices. *Environmental Science and Technology* 32, 1538-1543.

Offenthaler I., Jakobi G., Kaiser A., Kirchner M., Kräuchi N., Niedermoser B., Schramm K.W., Sedivy I., Staudinger M., Thanner G., Weiss P., Moche W., 2009. Novel

- sampling methods for atmospheric semi-volatile organic compounds (SOCs) in a high altitude alpine environment. *Environmental Pollution* 157, 3290-3297.
- O'Keefe P W., Smith R.M., Hilker D.R., Aldous K.M., Spink D., Valente H., Connor S., Kerr R.S., Stanley J.S., Harless R-L., McDaniel D., Dupuy Jr. A., 1989. Interlaboratory validation of PCDD and PCDF concentrations found in municipal incinerator emissions. *Chemosphere* 18, 185-192.
- Olofsson U., Bignert A., Haglund P., 2012. Time-trends of metals and organic contaminants in sewage sludge. *Water Research* 46, 4841-4851.
- Olie K, Vermeulen PL, Hutzinger O, 1977. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere* 6, 455- 459.
- OME (Ontario Ministry of the Environment), 1984. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). Scientific criteria document for standard development No. 4–84.
- OME (Ontario Ministry of the Environment), 2001. Summary of point of impingement standards, point of impingement guidelines, and ambient air quality criteria (AAQCs).
- OME (Ontario Ministry of the Environment), 2012. ONTARIO'S AMBIENT AIR QUALITY CRITERIA. PIBS # 6570e01.
http://www.ene.gov.on.ca/stdprodconsume/groups/lr/@ene/@resources/documents/resource/std01_079182.pdf
- OMS (Organización undial de la salud), 2010. Las dioxinas y sus efectos en la salud humana. Nota descriptiva N°225. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/es/>.

P

- Parkinson A., Safe S., 1981. Aryl hydrocarbon hydroxylase induction and its relationship to the toxicity of halogenated aryl hydrocarbons. *Toxicological & Environmental Chemistry* 4, 1-46.
- Pérez-Elvira S.I., Nieto Diez P., Fdz-Polanco F., 2006. Sludge minimisation technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 5, 375–398.

- PNUMA, 2002. Transformadores y condensadores con PCB: desde la gestión hasta la reclasificación y eliminación. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA).
- Poland A., Glover E., 1980. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin: segregation of toxicity with the Ah locus. *Molecular Pharmacology* 17, 86-94.
- Poland A., Knutson J.C., 1982. Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related halogenated aromatic hydrocarbons: Examination of the mechanism of toxicity. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* 22, 517-554.
- Poland A., Knutson J., Glover E., 1985. Studies on the mechanism of action of halogenated aromatic hydrocarbons. *Clinical Physiology and Biochemistry* 3, 147–154.
- Pozo K., Harner T., Wania F., Muir D.C.G., Jones K.C., Barrie L.A., 2006. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study. *Environmental Science & Technology* 40, 4867-4873.
- Pozo K., Harner T., Lee S.C., Wania F., Muir D.C.G., Jones K.C., 2009. Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS Study. *Environmental Science & Technology* 43, 796-803.
- Pribylova P., Kares R., Boruvkova J., Cupr P., Prokes R., Kohoutek J., Holoubek I., Klanova J., 2012. Levels of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Central and Eastern Europe. *Atmospheric Pollution Research* 3, 494-505.
- Prinz B., Krause G.H.M., Radermacher L., 1993. Standards and guidelines for PCDD/PCDF - an integrated approach with special respect to the control of ambient air pollution. *Chemosphere* 27, 491-500.
- Programa REACH, 2007.
- http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_en.htm.

Q

- Quaß U., Fermann M., 1997. Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe (The European Dioxin Inventory) -- Final Report. Report

prepared on behalf of the European Commission, DG XI, by the North Rhine-Westphalia State Environment Agency (LUA NRW).

Quaß U., Fermann M., Bröker G., 2000. The European Dioxin Emission Inventory, Stage II. Final Report. Report prepared on behalf of the European Commission, Directorate General for Environment (DG ENV).

Quaß U., Fermann M., Bröker G., 2004. The European dioxin air emission inventory project-final results. *Chemosphere* 54, 1319–1327.

R

Ramamoorthy S., Clement R., 1993. Non-statistically-based scoring system to evaluate interlaboratory performance for the analysis of dioxins and furans in fish tissues. *Chemosphere* 26, 1679-1689.

Rappe C., 1987. Global Distribution of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans; In: *Solving Hazardous Waste Problems*, ACS Symposium Series, Vol. 338, Chapter 2, pp 20–33.

Rappe C., 1994. Dioxin, patterns and source identification. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 348, 63 – 75.

Rappe C., Andersson R., Bonner M., Cooper K., Fiedler H., Howell F., 1998. PCDDs and PCDFs in municipal sewage sludge and effluent from POTW in the state of Mississippi, USA. *Chemosphere* 36, 315–328.

Rappe C., Bergek S., Fiedler H., Cooper K.R., 1998. PCDD and PCDF contamination in catfish feed from Arkansas, USA. *Chemosphere* 36, 2705-2720.

Ratcliffe D.A., 1970. Changes attributable to pesticides in egg break-age frequency and eggshell thickness in some British birds. *Journal of Applied Ecology* 7, 67-115.

Reglamento 850/2004 del parlamento europeo y del consejo de 29 de abril de 2004 sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la directiva 79/117/CEE. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L229/5, 29.06.2004.

Rideout K., Teschke K., 2004. Potential for increased human foodborne exposure when recycling sewage sludge on agricultural land. *Environmental Health Perspective* 112, 959–969.

S

- Safe S., Robertson L.W., Safe L., Parkinson A., Bandiera S., Sawyer T., Campbell M.A., 1982. Halogenated biphenyls: molecular toxicology. *Canadia Journal of Physiology and Pharmacology* 60, 1057-1064.
- Safe S., 1984. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): Biochemistry, toxicology and mechanism of action. *Critical Reviews in Toxicology* 13, 319-395.
- Safe S., Bandiera S., Sawyer T., Robertson L., Safe L., Parkinson A., Thomas P.E., Ryan D.E., Reik L.M., Levin W., Denomme M.A., Fujita T., 1985. PCBs: Structure-function relationships and mechanism of action. *Environmental Health Perspectives*. 60, 47–56.
- Safe S.H., 1986. Comparative toxicology and mechanism of action of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* 26, 371–399.
- Safe S., 1990. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and related compounds: Environmental mechanistic considerations which support the development of toxic equivalence factors (TEFs). *Critical Reviews in Toxicology* 21, 51-88.
- Sanderman W., Stockman H., Casten R., 1957. Über die Pyrolyse des Pentachlorphenols. *Chemische Berichte* 90, 690-692.
- Saurat J.H., Kaya G., Saxer-Sekulic N., Pardo B., Becker M., Fontao L., Mottu F., Carraux P., Pham X.C., Barde C., Fontao F., Zennegg M., Schmid P., Schaad O., Descombes P., Sorg O., 2012. The Cutaneous Lesions of Dioxin Exposure: Lessons from the Poisoning of Victor Yushchenko. *Toxicological Sciences* 125, 310-317.
- Schuhmacher M., Nadal M., Domingo J.L., 2004. Levels of PCDD/Fs, PCBs and PCNs in soil and vegetation in an area with chemical and petrochemical industries. *Environmental Science and Technology* 38, 1960–1969.
- Schwetz B.A., Norris J.M., Sparschu G.L., Rowe V.K., Gehring, P.J., Emerson J.L., Gerbig C.G., 1973. Toxicology of chlorinated dibenzop-dioxins. *Environonmental Health Perspectives* 5, 87–99.

- Seegal R.F., Bush B., Shain W., 1990. Lightly chlorinated ortho-substituted PCB congeners decrease dopamine in nonhuman primate brain and in tissue culture. *Toxicology and Applied Pharmacology* 111, 136-144.
- Seta N., Arfi C., Momas I., 2000. Exposition de la pollution générale aux dioxines, contaminants ubiquitaires. *Rev Epidemiol et Santé Publ* 48: 281-293.
- Shain W., Bush B., Seegal R., 1991. Neurotoxicity of polychlorinated biphenyls: structure-activity relationship of individual congeners. *Toxicology and Applied Pharmacology* 111, 33-42.
- Shaogang C., Chia-Swee H., 2004. Retention Indexes for Temperature-Programmed Gas Chromatography of Polychlorinated Biphenyls. *Analytical Chemistry* 76, 5486-5497.
- Shin S.K., Jin G.Z., Kim W.I., Kim B.H., Hwang S.M., Hong J.P., Park J.S., 2011. Nationwide monitoring of atmospheric PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in South Korea. *Chemosphere* 83, 1339-1344.
- Shiu W.Y., Doucette W., Gobas F.A., Andren A. and Mackay D., 1988. Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environmental Science and Technology* 22, 651.
- Shoeib M., Harner T., 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology* 36, 4142- 4151.
- Sinks T., Steele G., Smith A.B., Watkins K., Shults R.A., 1992. Mortality among workers exposed to polychlorinated biphenyls. *American Journal of Epidemiology* 136, 389–398.
- Skakkebaek N.E., Rajpert-De M.E., Main K.M., 2001. Testicular dysgenesis syndrome: an increasingly common developmental disorder with environmental aspects. *Human Reproduction* 16, 972–978.
- Smith L.M., Stalling D.L., Johnson J.L., 1984. Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples. *Analytical Chemistry* 56, 1830–1842.

- Soboleva E., Ambrus A., Jarju O., 2004. Estimation of uncertainty of analytical results based on multiple peaks. *Journal of Chromatography A* 1029, 161-166.
- Sorg O., Zennegg M., Schmid P., Fedosyuk R., Valikhnovskiy R., Gaide O., Kniazevych V., Saurat J-H., 2009. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) poisoning in Victor Yushchenko: identification and measurement of TCDD metabolites. *The Lancet* 374, 1179-1185.
- Srogi K., 2008. Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: a review. *Environmental Chemistry Letters* 6, 1-28.
- Stellman S.D., Stellman J.M., 2004. Exposure opportunity models for Agent Orange, dioxin, and other military herbicides used in Vietnam, 1961-1971. *Nature* 428, 354-362.
- Stevens J., Green N.J.L., Jones K.C., 2001. Survey of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges. *Chemosphere* 44, 1455-1462.

T

- Takasuga T., Inoue T., Ishida T., Ireland P., 1996. Determination of the composition of the commercial PCBs: Kanechlor, Clophen, Aroclor, Chlorofen and Sovol, by HRGC–HRMS. *Organohalogen Compounds* 27, 391-396.
- Tao S., Liu Y.N., Lang C., Wang W.T., Yuan H.S., Zhang D.Y., Qiu W.X., Liu J.M., Liu Z.G., Liu S.Z., Yi R., Ji M., Liu X.X., 2008. A directional passive air sampler for monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air mass. *Environmental Pollution* 156, 435-441.
- Thompson M., 2000. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. *Analyst*, 125, 385–386.

U

- Umlauf G., Christoph E.H., Lanzini L., Savolainen R., Skejo H., Bidoglio G., Clemens J., Goldbach H., Scherer H., 2011. PCDD/F and dioxin-like PCB profiles in soils amended with sewage sludge, compost, farmyard manure, and mineral

- fertilizer since 1962. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 461-470.
- UNE-EN ISO/IEC 17025, 2005. Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- UNE-ISO 3534-1, 2008. Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 1: Términos estadísticos generales y términos empleados en el cálculo de probabilidades.
- UNEP (United Nations Environment Programme), 1999a. Dioxin and Furan Inventories - National and Regional Emissions of Dioxins and Furans. UNEP Chemicals, Geneva 100p. <http://chm.pops.int/Convention/ConventionText/tabid/2232/Default.aspx>.
- UNEP (United Nations Environment Programme), 2001. Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. http://chm.pops.int/Portals/0/Repository/convention_text/unep-pops-cop-convtext-full.spanish.pdf.
- UNU, 2007. 2008 review of Directive 2002/96/EC on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), final report. United Nations University (UNU); AEA Technology; GAIKER; Regional Environmental Center for Central and Eastern Europe; TU Delft. http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/final_rep_unu.pdf.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1987. Interim procedures for estimating risks associated with exposures to mixtures of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (CDDs and CDFs). EPA/625/3-87/012.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1988. Drinking water criteria document for polychlorinated biphenyls (PCBs). Cincinnati: U.S. EPA, ECAO-CIN-414.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1996. PCBs: Cancer Dose-Response Assessment and Application to Environmental Mixtures. EPA/600/P-96/001F
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2003. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds. Part I, Volume 2: Properties, Environmental Levels, and Background Exposures. <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/nas-review/>

V

- van Bavel B., 2004. Final Report 9th Round of the International Intercalibration Study. http://www.intercal.se/documents/Final_Report_9th_round_2004.pdf
- van Bavel B., 2005. Final Report 10th Round of the International Intercalibration Study.
- van Bavel B., 2006. Final Report 11th Round of the International Intercalibration Study.
- van Bavel B., 2007. Final Report 12th Round of the International Intercalibration Study
- van Bavel B., 2008. Final Report 13th Round of the International Intercalibration Study
- van Bavel B., Takeda N., Rappe C., 1996. Results from an international intercalibration study on PCDDs and PCDFs in a fly ash extract. *Chemosphere* 32, 45-53.
- van Bavel B., Andersson P., Takeda N., Rappe C., 1998. Results from the second round of the international intercalibration on PCDDs, PCDFs and PCBs in a fly ash extract. *Chemosphere* 37, 2077-2089.
- van Bavel B., Abad E., 2008. Long-Term Worldwide QA/QC of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Environmental Samples. *Analytical Chemistry* 80, 3956–3964.
- Van den Berg, M., Heremnas, C., Weenhaven, E., Olie, K., 1987. Transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to fetal and neonatal rats. *Fund. Appl. Toxicol.* 9, 635-644.
- Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T., Brunström B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X., Liem A.K., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106, 775-792.
- Van den Berg M., Van Virgelen A., Birnbaum L., 2000. Consultation on assessment of the health risk of dioxins; re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI): Executive Summary. *Food Additives & Contaminants* 17, 223-240.
- Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson RE, 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic

equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences* 93, 223-241.

Van Larebeke N., Hens L., Schepens P., Covaci A., Bayens J., Everaert K., Bernheim J.L., Vlietinck R., De Poorter G., 2001. The Belgian PCB and dioxin incident of January–June 1999: exposure data and potential impact on health. *Environmental Health Perspectives* 109, 265–273.

Van Leeuwen F.X.R., Feeley M., Schrenk D., Larsen J.C., Farland W., Younes M., 2000. Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited. *Chemosphere* 40, 1095-1101.

Venier M., Ferrario J., Hites R.A., 2009. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere around the Great Lakes. *Environmental Science and Technology* 43, 1036-1041.

VIM, 2012. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms. 3rd Edition. JCGM 200:2012.

Vos J.G., Koeman J.H., Van der Maas H.C., Ten Oever de Braauw M.C., Vos R.H., 1970. Identification and toxicological evaluation of chlorinated dibenzofuran and chlorinated naphthalene in two commercial polychlorinated biphenyls. *Food and Cosmetics Toxicology* 8, 625-633.

W

Wailer C.L., Minor D.L., McKinney J.D., 1995. Using three dimensional quantitative structure-activity relationships to examine estrogen receptor binding affinities of polychlorinated hydroxybiphenyls. *Environmental Health Perspectives* 103, 702-707.

Wania F., Shen L., Lei Y.D., Teixeira C., Muir D.C.G., 2003. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science & Technology* 37, 1352- 1359.

WHO (World Health Organization), 1987. PENTACHLOROPHENOL. INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 71. ISBN 92 4 154271 3.

- WHO (World Health Organization), European Centre for Environment and Health (WHO/ECEH), 1996. Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. Second Round of WHO-coordinated exposure study. Environmental Health in Europe 3, World Health Organization, European Centre for Environment and Health, Bilthoven-Nancy-Rome
- WHO (World Health Organization), International Agency for Research on Cancer (IARC), 1997. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, vol 69. Lyon.
- WHO (World Health Organization), 2000. Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition. WHO Regional Publications European Series No 91, ISBN 1358 3.
- Wormgoor, J.W., Sources of Dioxin Emissions into the Air in Western Europe, TNO Institute of Environmental and Energy Technology, reference number 94-405, (1994)
- Wu J., Teng M., Gao L., Zheng M., 2011. Background air levels of polychlorinated biphenyls in China. Science of The Total Environment 409, 1818-1823.

X

- Xing G.H., Liang Y., Chen L.X., Wu S.C., Wong M.H., 2011. Exposure to PCBs, through inhalation, dermal contact and dust ingestion at Taizhou, China - a major site for recycling transformers. Chemosphere 83, 605-611.